



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

VLIV KALANDROVÁNÍ NA VLASTNOSTI ELEKTROD LITHNO-IONTOVÝCH BATERIÍ

CALANDERING OF LI-ION ELECTRODES AND ITS IMPACT ON THE FINAL CAPACITY OF LITHIUM-ION CELL

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Lukáš Svoboda

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Ondřej Čech, Ph.D.

BRNO 2017

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor **Mikroelektronika a technologie**

Ústav elektrotechnologie

Student: Lukáš Svoboda

ID: 173752

Ročník: 3

Akademický rok: 2016/17

NÁZEV TÉMATU:

Vliv kalandrování na vlastnosti elektrod lithno-iontových baterií

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s principem fungování lithno-iontových akumulátorů a z odborné literatury prostudujte degradační mechanismy, které vedou ke ztrátě kapacity baterie. Prostudujte vliv kalandrování na vlastnosti elektrod, zejména kapacitu a životnost. Změřte zadané charakteristiky předložených elektrod metodami galvanostatického cyklování a elektrochemické impedanční spektroskopie. Získané výsledky vyhodnoťte.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle doporučení vedoucího práce.

Termín zadání: 6.2.2017

Termín odevzdání: 8.6.2017

Vedoucí práce: Ing. Ondřej Čech, Ph.D.

Konzultant:

doc. Ing. Jiří Háze, Ph.D.
předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

ABSTRAKT

Při výrobě lithno-iontových baterií je snaha dosáhnout co největší hustoty energie, respektive kapacity při zachování velikosti článku. Důležitým krokem ve výrobním procesu baterie je kalandrování elektrod. Způsob jeho provedení, zejména kalandrovací tlak a tím i výsledný kompresní poměr elektrodové vrstvy, ovlivňuje zásadním způsobem charakteristiky baterie. Jedná se o proces, při kterém je elektrodový materiál nanesený na proudovém kolektoru lisován určitým tlakem a je tak snížena jeho porozita a tloušťka. Cílem této bakalářské práce je nalézt vhodný stupeň kalandrování, při kterém bude dosahováno nejvyšší měrné kapacity a zároveň bude zachována dostatečná životnost v průběhu cyklování baterie.

KLÍČOVÁ SLOVA

lithno-iontový, LiFePO_4 , grafit, kalandrování, kapacita, galvanostatické cyklování s potenciálovým omezením, elektrochemická impedanční spektroskopie

ABSTRACT

There is an effort to produce lithium-ion batteries with maximal density of energy, or higher capacity of cell with the same size. Calendaring of electrodes is important part of manufacturing of batteries. Its parameters, mainly the pressure of calendaring and with it related the final compression ratio of electrode layers, affect parameters of battery significantly. It is the process of pressing electrode material coated on current collector with certain pressure and it reduces its porosity and thickness. The aim of this bachelor thesis is determination of suitable level of calendaring that increases specific capacity, but does not reduce its cyclability.

KEYWORDS

lithium-ion, LiFePO_4 , graphite, calendaring, capacity, galvanostatic cycling with potential limitation, electrochemical impedance spectroscopy

SVOBODA, L. *Vliv kalandrování na vlastnosti elektrod lithno-iontových baterií*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie, 2017. 49 s. Bakalářská práce. Vedoucí práce: Ing. Ondřej Čech, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svoji bakalářskou práci na téma Vliv kalandrování na vlastnosti elektrod lithno-iontových baterií jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne 6. 6. 2017

.....
(podpis autora)

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Ondřeji Čechovi, Ph.D. za pomoc a cenné rady při řešení zadaných úkolů a zpracování mé bakalářské práce.

Chtěl bych zejména poděkovat mým rodičům a také bratrovi za podporu, kterou mi poskytují v průběhu mých studií.

V Brně dne 6. 6. 2017

.....
(podpis autora)

OBSAH

Úvod	8
1 Princip činnosti Li-Ion baterií	9
2 Základní používané materiály	11
2.1 Kladná elektroda – katoda	11
2.1.1 Vrstevnatá struktura.....	12
2.1.2 Spinelová struktura	12
2.1.3 Olivínová struktura	13
2.2 Záporná elektroda – anoda.....	13
2.2.1 Uhlíkové materiály	13
2.2.2 Materiály založené na oxidu titaničitém.....	15
3 Degradční mechanismy	16
3.1 Tvorba pasivační vrstvy	16
3.2 Impedance anody	16
3.3 Ztráta cyklovatelnosti lithiových iontů	16
3.4 Strukturní změny.....	17
3.5 Vliv velikosti částic, aktivního povrchu a porozity	17
3.6 Vytváření lithiové vrstvy na anodě	17
4 Kalandrování.....	18
5 Měřicí metody	21
5.1 Galvanostatické cyklování s potenciálovým omezením.....	21
5.2 Impedanční spektroskopie	22
5.3 Posloupnost měření.....	25
6 Příprava vzorků	26
6.1 Použité materiály	27
6.2 Postup přípravy vzorků	27
7 Měření	28
8 Závěr	38
Literatura	39
Seznam obrázků	44

Seznam tabulek	45
Seznam zkratek	46
A Průběhy EIS	47
A.1 Odezvy vzorku K+A 65	47
A.2 Odezvy vzorku K+A 78	47
A.3 Odezvy vzorku K+A 94	48
A.4 Odezvy vzorku gr. K+A.....	48
A.5 Odezvy vzorku K+Li a)	49
A.6 Odezvy vzorku K+Li b).....	49

ÚVOD

S rozvojem moderních technologií jako jsou mobilní telefony, notebooky nebo nositelná elektronika vzrůstají požadavky na baterie, které tato zařízení napájejí. Na jedné straně je snaha o zvětšování kapacity a na druhé straně stojí zmenšování hmotnosti a velikosti baterií. Další odvětví, kde je potřeba baterií s uvedenými vlastnostmi, jsou elektromobily a systémy pro ukládání elektrické energie. Většina takových zařízení dnes obsahuje lithno-iontové (Li-Ion) baterie. Poprvé byly tyto opětovně nabíjitelné baterie představeny firmou SONY v roce 1991. [1]

V současné době se výzkumem a výrobou lithno-iontových baterií zabývají firmy a výzkumné ústavy po celém světě. Jedná se totiž o velmi perspektivní obor se širokým využitím. Zkoumají se různé materiály a procesní parametry při výrobě, které by mohly vést ke zvýšení kapacity a životnosti lithno-iontových baterií. Zároveň je snaha dosáhnout levné a ekologické výroby, protože s ohledem na využití baterií v elektromobilech a systémech pro ukládání energie z obnovitelných zdrojů je koncová cena pro zákazníka klíčový faktor. Ekologie výroby a použitých materiálů je důležitá z toho důvodu, aby nedocházelo pouze k přesunu ekologické zátěže z jednoho zdroje do druhého, ale aby řešení vedlo k minimalizaci celkové ekologické zátěže.

Za všechny společnosti působící na poli vývoje lithno-iontových baterií jmenujme firmu Tesla Motors, která produkuje elektromobily a také baterie pro domácnosti. Zajisté je to jedna z firem určujících trendy. Zajímavé je, že na rozdíl od většiny ostatních výrobců elektromobilů nepoužívá specializované velkoformátové lithiové baterie. Její baterie do automobilů a domácností jsou složeny z tisíců běžných článků podobných těm, které se používají například do přenosných počítačů. Z tohoto důvodu jsou její baterie levnější, díky jejich masové produkci. [2] Baterie jí dodává firma Panasonic, se kterou Tesla spolupracuje i na výstavbě vlastní továrny na výrobu baterií v Nevadě, ve které by měla ročně produkovat baterie o celkové kapacitě 35 GWh. To jí umožní ročně vyrábět kolem půl milionu elektromobilů. [3] Kapacita baterií, které Tesla používá v elektromobilech, se pohybuje v rozmezí od 60 do 100 kWh, baterie pro domácnost potom mají kapacitu 13,5 kWh. [4; 5; 6] Tesla pochopitelně neuvádí přesné detaily o tom, jaké materiály a jakou technologii používá v jejích bateriích. Zakladatel a ředitel společnosti Elon Musk však naznačil, že sice stále používají jako anodový materiál především syntetický uhlík, ale jejich výzkum se ubírá směrem k aplikaci křemíku. [7] Jako katodový materiál je v bateriích Tesly pravděpodobně použit LiNiCoAlO_2 a plánuje se také používání $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. [8]

Obsahem této práce je studium vlivu různého stupně kalandrování elektrodového materiálu naneseného na kolektorové fólii na parametry lithno-iontových baterií.

1 PRINCIP ČINNOSTI LI-ION BATERIÍ

Předchůdcem dnešních lithno-iontových baterií jsou baterie lithiové. Základem těchto baterií je využití chemických vlastností kovového lithia, třetího prvku periodické soustavy. Lithium je měkký alkalický kov stříbrné barvy a je to nejlehčí kov na světě. Ze všech kovů má nejzápornější napětí v Beketovově řadě potenciálu kovů a díky tomu mají pak články založené na redoxním potenciálu Li/Li^+ vysoké svorkové napětí. Na druhou stranu je jeho nevýhodou skutečnost, že je velmi reaktivní a může se lehce vznítit. Při hoření baterie s kovovým lithiem se uvolňuje velké množství energie. Nevýhody spojené s nízkou bezpečností článků s kovovým lithiem se podařilo do značné míry kompenzovat objevem a využitím baterií, které ke své činnosti využívají migrace iontů Li^+ bez současného výskytu lithia v kovové formě. Takové články se pak nazývají lithno-iontové (Li-ion). [9]

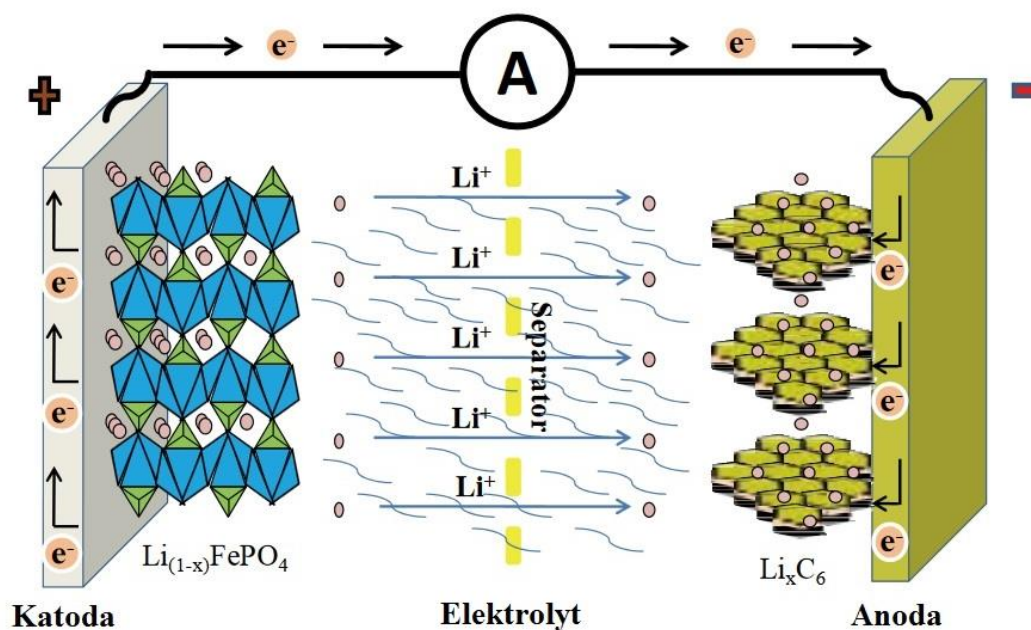
Lithno-iontové baterie se vyrábí v různých tvarech a velikostech. Skládají se z pouzdra, které poskytuje mechanickou ochranu vnitřním částem a je na něm kladný a záporný kontakt. Uvnitř pouzdra je záporná a kladná elektroda, separátor a elektrolyt. Kladná elektroda je často vyrobena z různých druhů keramických materiálů. Aktivním materiálem záporné elektrody je v naprosté většině baterií grafit. Běžné tloušťky elektrod se pohybují od 60 do 100 μm . Separátor je tenká porézní fólie sloužící k oddělení elektrod a zabránění zkratu mezi nimi. Tloušťka a struktura separátoru musí umožňovat pohyb iontů od jedné elektrody k druhé a zároveň zajišťovat dobré elektrické oddělení elektrod. Tloušťka běžně používaných polypropylenových separátorů se pohybuje v rozmezí 15 do 25 μm . Spojení elektrod s kontakty na pouzdře je realizováno pomocí kolektorů ve formě fólie, na kterých je elektrodový materiál napastován. Nároky na kolektor jsou jednak dobrá elektrická a tepelná vodivost a dále pak zejména chemická stálost – materiály nesmí v rozsahu pracovního napětí elektrody tvořit slitiny s lithiem. Tyto podmínky pro zápornou elektrodu splňuje nejlépe měď, pro kladnou elektrodu je to pak hliník. [9; 10; 11]

Typ použitého elektrolytu závisí na daném typu baterie, obecně se skládá ze směsi organických rozpouštědel a rozpuštěné soli lithia. Nejčastěji používaným elektrolytem a dnes již obecným standardem pro výzkumné účely je roztok 1M LiPF_6 ve směsi ethylen karbonátu s dimethyl karbonátem v objemovém poměru 1:1. [10]

Typické jmenovité napětí lithno-iontových baterií je velmi závislé na kombinaci použitého aktivního materiálu kladné a záporné elektrody. Například v elektromobilech jsou nejčastěji používané baterie s kombinací aktivních materiálů grafit- LiFePO_4 (označovaným jako LFP) se jmenovitým napětím 3,6 V. Lithno-iontové baterie mají v porovnání s ostatními akumulátory větší měrnou výkonovou hustotu na jednotku

hmotnosti (120 Ah/kg – 200 Ah/kg dle cílové aplikace). Hodnota samovybíjení je nízká, dosahuje přibližně pěti procent za měsíc. Lithno-iontové baterie nemají paměťový efekt. Mají velmi vysokou živostnost, kvalitní lithno-iontové baterie mohou projít až několika tisíci cykly nabití a vybití. Také neobsahují jedovaté látky jako je olovo nebo kadmium, v případě použití LiCoO_2 však obsahují kobalt. Jednou z nevýhod lithno-iontových akumulátorů je skutečnost, že mají životnost pouze dva až tři roky od data výroby bez ohledu na to, zda byly nebo nebyly používány. Jsou velmi citlivé na vyšší teplotu, a pokud jsou jí vystaveny, rychleji stárnou. Lithno-iontové baterie se nesmí zcela vybit, jinak by mohlo dojít k jejich zničení. Mají také omezený maximální nabíjecí a vybíjecí proud a v průběhu vybíjení klesá jejich jmenovité napětí. Jejich cena je v porovnání s ostatními běžnými typy baterií stále vyšší, ale postupně se snižuje. [9; 10]

Princip uložení energie v baterii v průběhu nabíjení je naznačen na obr. 1.1. Z katody jsou pomocí elektrického pole extrahovány ionty lithia (tzv. deinterkalace), které poté prochází elektrolytem k anodě, kde se na základě difuze v pevné fázi vmezeřují do intersticiálních prostor ve struktuře grafitu. Elektrony se pohybují vnějším obvodem k anodě. Při vybíjení je proces opačný, elektrony se pohybují vnějším obvodem od anody ke katodě a v obvodu konají práci, zatímco ionty lithia se pohybují elektrolytem od grafitové anody ke katodě. [10]

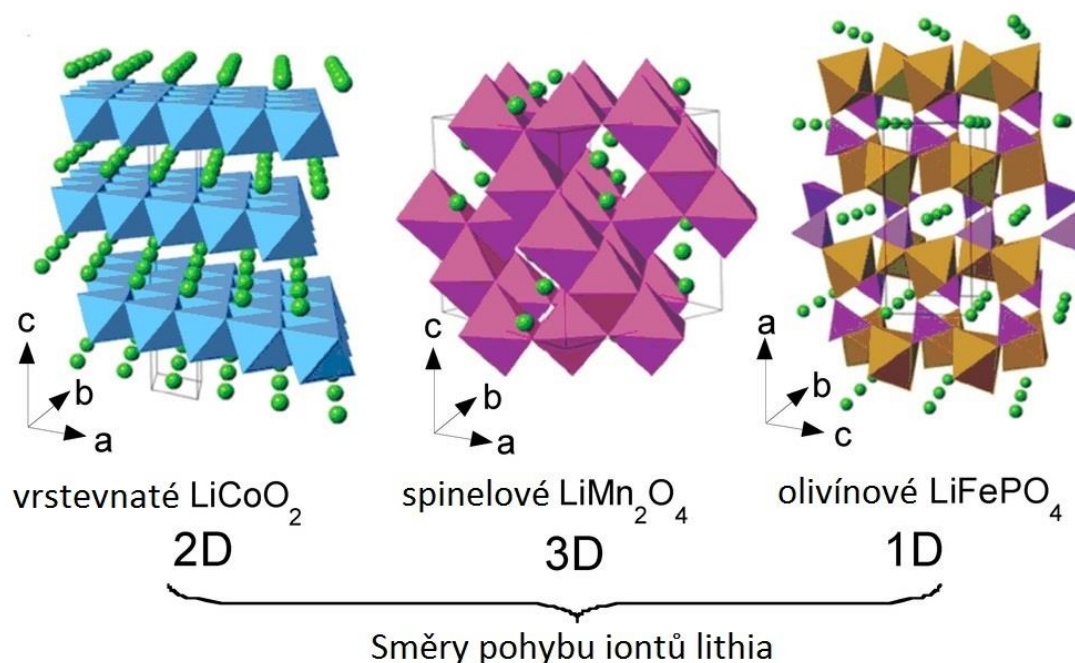


Obr. 1.1: Princip nabíjení lithno-iontové baterie [12]

2 ZÁKLADNÍ POUŽÍVANÉ MATERIÁLY

2.1 Kladná elektroda – katoda

Kladná elektroda je důležitá součást lithno-iontové baterie, která ovlivňuje vlastnosti baterií a tvoří většinu její ceny. První lithno-iontové baterie měly katodu z LiCoO_2 . Současný výzkum se soustředí převážně na oxidy přechodných kovů, které umožňují velkou pohyblivost lithiových iontů. Důležitá vlastnost materiálů ovlivňující pohyblivost iontů je jejich krystalová struktura. Používají se tři základní struktury. První je vrstevnatá struktura, typicky LiCoO_2 , která umožňuje pohyb iontů ve dvou směrech. Druhá struktura je spinelová, tu má například LiMn_2O_4 , v ní je umožněn pohyb ve třech směrech. Třetí struktura je olivínová, typická je pro LiFePO_4 , tato struktura umožňuje pohyb pouze v jednom směru. Všechny tři struktury jsou zobrazeny na obrázku 2.1 a budou podrobněji popsány v další části. Zmíněné materiály mohou teoreticky dosahovat měrné kapacity vyšší než 140 mAh/g při napětí vyšším než 3,4 V proti Li/Li^+ . Reálně dosahovaná kapacita těchto materiálů se pohybuje od 120 do 200 mAh/g. Materiály s vrstevnatou strukturou mají nejvyšší teoretickou měrnou kapacitu, oproti tomu struktura spinelu ji má nejmenší. Spinelový materiál $\text{LiMn}_{3/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_4$ má na druhé straně nejvyšší jmenovité napětí, a to 4,7 V. Porovnání jednotlivých materiálů z hlediska měrné kapacity a jmenovitého napětí je v tabulce 2.1. [13]



Obr. 2.1: Krystalická struktura vrstevnatého, spinelového a olivínového materiálu [13]

Tab. 2.1: Vlastnosti tří skupin zmíněných materiálů [13]

Struktura	Materiál	Měrná kapacita * [mAh/g]	Průměrné napětí [V vs. Li/Li ⁺]
Vrstevnatá	LiCoO ₂	272 (140)	4,2
	LiNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} O ₂	272 (200)	4,0
Spinelová	LiMn ₂ O ₄	148 (120)	4,1
	LiNi _{1/2} Mn _{3/2} O ₄	148 (120)	4,7
Olivínová	LiFePO ₄	170 (160)	3,45
	LiFe _{1/2} Mn _{1/2} PO ₄	170 (160)	3,4/4,1

* hodnota v závorkách označuje reálně dosahovanou měrnou kapacitu elektrod

2.1.1 Vrstevnatá struktura

Typický příklad vrstevnaté struktury mají materiály LiCoO₂ a LiNiO₂. Ionty kyslíku mají kubické uspořádání, přechodné kovy společně s lithiovými ionty mají oktaedrové uspořádání. Tato struktura LiCoO₂ je na obrázku 2.1. Kobalt je v této struktuře trojmocný. Během nabíjení a vybíjení lithiové ionty vytvářejí a obsazují vakance v krystalové struktuře. Pohyb lithiových iontů způsobuje přechody v krystalové struktuře. Pro zabránění rozpouštění kovových iontů v elektrolytu následovaném uvolňováním kyslíku se používají povrchové úpravy. Materiály používané k zabránění degradace katody jsou například ZrO₂, AlO₃ a TiO₂. [13]

LiNiO₂ má stejnou strukturu jako LiCoO₂, ale má několik nevýhod. Je obtížné ho vyrobit tak, aby všechny ionty Ni³⁺ byly dobře rozmístěny, protože může docházet k míšení iontů Li⁺ a Ni³⁺ ve vrstvě lithia. Materiál je proto lepší charakterizovat vzorcem Li_{1-z}Ni_{1+z}O₂. Dalším problémem je nevratný fázový přechod během nabíjecích a vybíjecích cyklů. Navíc může dojít k exotermickému uvolňování kyslíku při zvýšené teplotě v nabitěm stavu. Pro tyto vlastnosti je tento materiál nevhodný pro komerční použití. Na druhé straně kladné elektrody kombinující oba materiály dosahují dobré vratné kapacity a vynikajících vlastností během cyklů. [13]

Jako potencionální náhrada za LiCoO₂ byla studována vrstevnatá struktura LiNi_yMn_yCo_{1-2y}O₂. Má lepší stabilitu při zvýšené teplotě a vratnou kapacitu 200 mAh/g při výstupním napětí od 2,8 V do 4,6 V. Největší problém je s výrobou, protože dochází k míšení mezi ionty lithia a niklu, které je způsobeno podobným iontovým poloměrem těchto prvků. [13]

2.1.2 Spinelová struktura

Příkladem spinelové struktury jsou materiály LiMn₂O₄ a LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O₄. Druhý zmíněný materiál se vyrábí z prvního nahrazením 25 % manganu niklem. Mangan je v této sloučenině čtyřmocný, takže nedochází k Jahn-Tellerově efektu jako v případě

Mn^{3+} a elektrochemická aktivita je způsobena pouze oxidací, redukcí iontů Ni_{2+} ve sloučenině. Vyrobit čistý $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ je složité, protože se v materiálu často objevují nečistoty jako NiO nebo $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}$. Částečné nahrazení niklu a manganu chromem stabilizuje strukturu, má to však negativní vliv na hustotu energie. LiMn_2O_4 má dobrou strukturální stabilitu během nabíjecích a vybíjecích cyklů, ale trpí nevratnou ztrátou kapacity zvláště při zvýšené teplotě. [13]

2.1.3 Olivínová struktura

Příkladem olivínové struktury je LiFePO_4 , který krystalizuje v kosočtverečné soustavě. Jeho teoretická měrná kapacita je 170 mAh/g. Jeho výhodou jsou nízká cena a nízká toxicita. Nevýhodami jsou zejména malá elektrická vodivost a malý difúzní koeficient lithiových iontů. Tyto vlastnosti mohou vést ke ztrátě schopnosti dodávat energii při rychlém vybíjení. Zmíněné nevýhody mohou být částečně zmírněny způsobem výroby a to použitím nanočástic. Zlepšení vodivosti materiálu lze dosáhnout potažením uhlíkem nebo dopováním LiFePO_4 vícemocnými kationty. [13; 14]

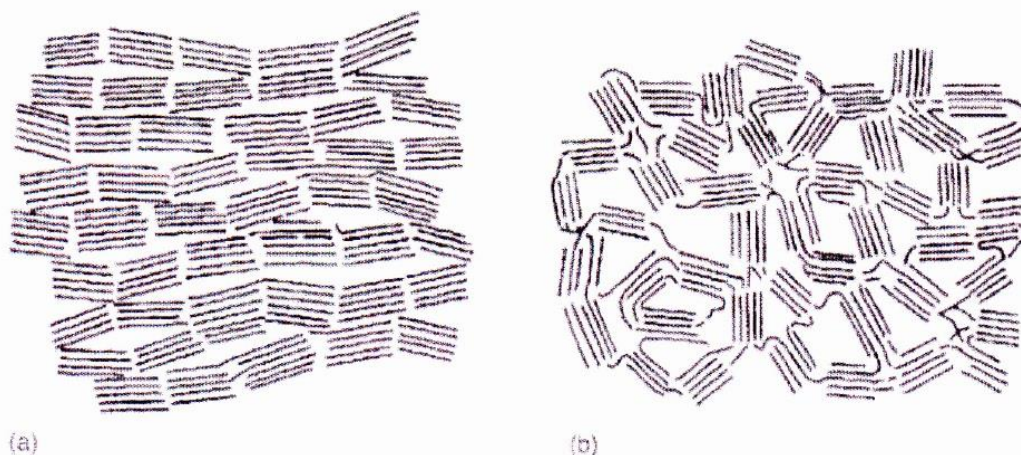
2.2 Záporná elektroda – anoda

Ideální materiál pro zápornou elektrodu má velkou měrnou kapacitu a nízké napětí vybíjecího plateau proti Li/Li^+ . Nejlépe tomuto požadavku odpovídá kovové lithium, které se používá pro primární články. Pro sekundární články je ale kovové lithium nevhodné, protože trpí růstem dendritů, které prorůstají separátorem a vedou ke zkratu baterie. Dále jsou zde také bezpečnostní rizika spojená s vysokou reaktivitou lithia a množstvím energie, které může vést ke spontánní reakci. Místo lithia se jako elektrodové aktivní materiály používají takzvané materiály interkalační. Takovými levnými a dobře dostupnými materiály jsou uhlíkové materiály, typicky grafit. V menší míře se používají materiály se sloučeninami titanu. [10; 11]

2.2.1 Uhlíkové materiály

Uhlíkové materiály se rozdělují do dvou skupin na základě vnitřního uspořádání. Do první skupiny patří diamant, s uhlíkem tvořícím čtyři vazby v tetraedrickém uspořádání. Ve druhé skupině tvoří uhlík tři vazby svírající 120° , sem patří grafit, amorfní uhlík, uhlíkové nanotrubičky či fullerény. Druhá zmíněná skupina může být využita jako záporná elektroda v nabíjecích lithiových bateriích. Grafit je tvořen vrstvami uhlíku v hexagonální soustavě, které jsou k sobě slabě vázány Van der Waalsovými silami. Grafit je přírodní materiál, který lze vytvořit i uměle z pyrolyzovaného uhlíku při vysoké teplotě okolo 3000°C . Při nižší teplotě vznikají amorfní uhlíkové materiály rozdělitelné do dvou typů, měkký a tvrdý uhlík. [11]

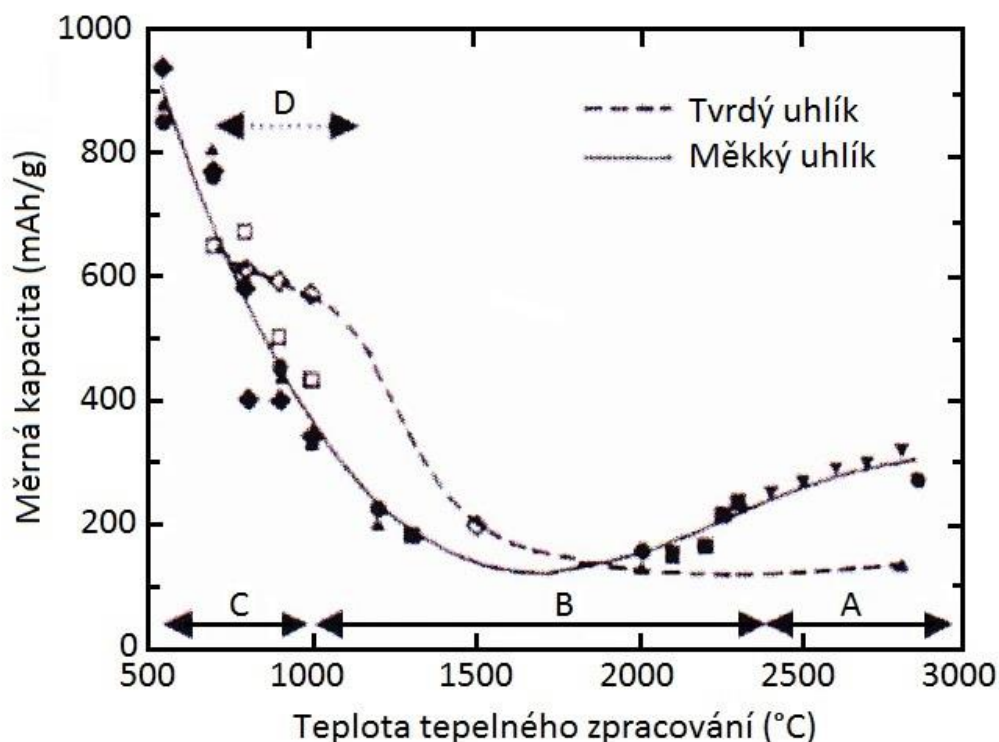
Měkký uhlík se může přeměnit na grafit, díky svému uspořádání zobrazeném na obrázku 2.2. V jeho struktuře jsou malé krystaly uspořádány téměř ve stejné poloze a při zahřátí dochází k jejich přeuspořádání vedoucí ke grafitizaci. Tvrdý uhlík se na grafit přeměnit nemůže, v jeho struktuře, zobrazené na obrázku 2.2, jsou krystaly uspořádány v odlišném směru, proto i při zahřátí na vysokou teplotu dojde jen velmi obtížně k grafitizaci. Elektrochemické vlastnosti uhlíkových materiálů závisí na jejich vnitřním uspořádání. Z tohoto hlediska je rozdělení na měkký a tvrdý uhlík výhodné pro další zkoumání vlastností materiálů při zahřívání. [11]



Obr. 2.2: Struktura uspořádání měkkého (a) a tvrdého (b) uhlíku [11]

Na obrázku 2.4 jsou zobrazeny vratné měrné kapacity pro materiály vytvořené za různé teploty z měkkého a tvrdého uhlíku. Vysoce grafitizovaný uhlík připravený z měkkého uhlíku při teplotě vyšší než 2400 °C má měrnou kapacitu v rozsahu 300 až 370 mAh/g (oblast A). Sem patří i přírodní grafitový prášek. Během prvního nabíjení potenciál rychle klesá na hodnotu pod 0,25 V proti Li/Li^+ a následuje téměř lineární průběh. Nabíjecí proud dodaný při prvním nabíjení není celý opět vydán při vybíjení. Hodnota, o kterou se kapacita sníží při prvním nabíjení, se nazývá nevratná kapacita a je způsobena tvorbou SEI vrstvy. Při dalším nabíjení kapacita dále neklesá. Grafit v oblasti A je komerčně nejpoužívanější materiál pro výrobu lithiových článků díky plochému a nízkému průběhu potenciálu a výborné cyklovatelnosti. Při teplotě nižší než 2400 °C měrná kapacita klesá až do minima při teplotě mezi 2000 a 1800 °C, poté opět vzrůstá (oblast B). V této oblasti má měkký uhlík monotónní průběh nabíjecího a vybíjecího profilu bez jasných plateau. Při zahřátí měkkého uhlíku na teplotu pod 1800 °C vzniká materiál se měrnou kapacitou v rozsahu 400 až 900 mAh/g (oblast C). Tento materiál má velkou hodnotu nevratné kapacity a velkou hysterezi potenciálních průběhů, která vede k velkým ztrátám při cyklování. Tvrdý uhlík má měrnou kapacitu nižší oproti měkkému uhlíku, s výjimkou teploty v okolí 1000 °C, kde má tvrdý uhlík měrnou kapacitu v rozsahu 400 až 700 mAh/g (oblast D). V této oblasti se tvrdý uhlík

vyznačuje přítomností velké plateau s hodnotou přibližně 0,05 V. Na druhou stranu má materiál velkou hygroskopičnost, nízkou hustotu, při velké proudové hustotě dochází k degradaci kapacity a při nabíjení může dojít k vylučování kovového lithia. [11]



Obr. 2.3: Závislost měrné kapacity uhlíkového materiálu na teplotě zpracování [11]

2.2.2 Materiály založené na oxidu titaničitém

Titanátové materiály mají nízkou objemovou roztažnost, jsou teplotně a elektrochemicky stabilní, při jejich použití nedochází k vylučování kovového lithia a mají příznivou cenu. Dnes už lze prakticky využívat keramický materiál pentatitanát lithný $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, ale jeho teoretická měrná kapacita dosahuje pouze 175 mAh/g. Oxid titaničitý má teoretickou kapacitu až 335 mAh/g. Je známo jedenáct různých krystalických struktur oxidu titaničitého TiO_2 . Dosavadní výzkum se soustředil především na přírodní formy, rutil, anatas a brooklit. Potenciál titanátových materiálů proti Li/Li^+ je 1,5 až 1,8 V, díky tomuto relativně vysokému potenciálu nedochází ke vzniku SEI vrstvy a omezuje se riziko rozkladu elektrolytu a jeho reakce s hmotou elektrody. Nevýhody oxidu titaničitého jsou hlavně nízká iontová a elektronová vodivost, to lze z části kompenzovat zmenšením primárních částic, díky čemu se zlepši iontové difúzní vlastnosti. Byl také zkoumán vliv příměsí na elektronovou vodivost. [14]

3 DEGRADAČNÍ MECHANISMY

Všechny části lithno-iontových baterií v průběhu své životnosti stárnou, rychlost a stupeň této degradace jsou ovlivněny mnoha faktory. Pro každý komponent baterie je typický jiný degradační mechanismus. Pojivo a elektrolyt se rozkládají. Proudové kolektory korodují. Separátor se rozpouští a koroduje. Katoda i anoda je ovlivněna různými degradačními mechanismy, které jsou blíže popsány v následující části. [15]

3.1 Tvorba pasivační vrstvy

V průběhu prvního nabíjecího cyklu se na povrchu anody, který je v kontaktu s elektrolytem vytváří pevná mezifázová vrstva (SEI). Tato vrstva je vodivá pro lithiové ionty, ale není vodivá pro elektrony, díky tomu je grafit chráněn od vnikání molekul elektrolytu, ale zároveň dochází k absorpci iontů lithia při tvorbě SEI vrstvy, což vede k nevratným ztrátám kapacity. [16] Chemické složení vrstvy je závislé na typu elektrolytu a povrchové struktuře grafitové elektrody. [17] Vrstva SEI je po vytvoření relativně stabilní a v průběhu cyklování se její tloušťka už nijak výrazně nezvětšuje. Je dokázáno, že vrstva SEI ovlivňuje bezpečnost, kapacitu a životnost komerčních lithiových baterií s uhlíkovou anodou. [18]

3.2 Impedance anody

Vznik pasivační vrstvy na povrchu anody vytváří odpor toku lithiových iontů, to vede ke zvýšení přenosového odporu a impedance anody. [19] Tato impedance se zvyšuje s rychlostí nabíjení, počtem cyklů, teplotou a velikostí částic anody. [20] Ale při použití nízkého nabíjecího proudu (C/20) za nízké teploty (10 až 30 °C) je její příspěvek k celkové impedanci baterie malý. [21] Za vyšší teploty a při větším nabíjecím proudu je impedance baterie větší, protože dojde k tvorbě silnější povrchové vrstvy.

3.3 Ztráta cyklovatelnosti lithiových iontů

Nevratná ztráta lithiových iontů je obecně způsobena dvěma faktory, první je tvorba SEI vrstvy a druhý je reakce lithiových iontů s rozloženými složkami elektrolytu a s vodou obsaženou v elektrolytu v pozdější době životnosti baterie. [22] Po vytvoření vrstvy SEI, bránící lithiovým iontům v průchodu, musí ionty skrz vrstvu tunelovat. Tento jev je hlavní degradační mechanismus v plně nabitých bateriích při skladování. [23] Podobný mechanismus existuje i u katod, kdy v průběhu skladování baterií při napětí vyšším než 3,6 V může oxidace elektrolytu na katodě způsobit povrchové reakce, které vytvoří vrstvu na jejím aktivním povrchu. Tato vrstva je izolační a může způsobit lokální nehomogenitu toku elektrického proudu v katodě. [15]

3.4 Strukturní změny

V průběhu životnosti baterie může docházet k poruchám pravidelného uspořádání částic anody. To ale není hlavní činitel stárnutí baterie. [24] Ani velikost částic nebo mřížkový parametr nemají výrazný vliv na proces stárnutí. [25] Cyklování lithno-iontových baterií velkým proudem a na vysokou míru nabití způsobuje mechanické napětí grafitové mřížky. To způsobuje trhliny, praskliny a odděluje grafénové vrstvy, čímž se snižuje uspořádanost a orientace původní struktury. [26] Méně uspořádané grafitové částice mají menší vratnou kapacitu, protože interkatalace lithných iontů je složitější a také se vytváří další ohrazení částic, kde může dojít ke tvorbě pasivační vrstvy. [27]

3.5 Vliv velikosti částic, aktivního povrchu a porozity

Velikost částic grafitu ovlivňuje vlastnosti anody. Malé částice mají menší difúzní délku, to umožňuje rychlé nabíjení a vybíjení. [28] Větší povrch menších částic grafitu způsobuje větší náchylnost k vnitřnímu zahřívání a pohlcování lithných iontů v průběhu exotermické reakce při teplotě větší než 60 °C v porovnání s většími částicemi. [29] Oblast charakteristické impedance částic grafitu se s kapacitou příliš nemění. [30] Zvýšení porozity snižuje elektrické propojení grafitových částic. Více porézní materiál sice pojme více elektrolytu, ale v průběhu jeho rozkladu slouží póry jako reakční místa. Hustota grafitové anody ovlivňuje její schopnost vydržet namáhání v průběhu životnosti baterie. Větší hustota částic snižuje porozitu a zmenšuje aktivní povrch, kde může docházet k reakci mezi anodou a elektrolytem. To znamená, že čím hustší je grafitový materiál, tím menší bude nevratná kapacita. [31] Teplotní stabilita grafitové anody je silně závislá na velikost částic, protože v hustším elektrodovém materiálu dochází k většímu vývinu tepla a při teplotě větší než 120 °C se z materiálu uvolňují plyny. [32]

3.6 Vytváření lithiové vrstvy na anodě

Pravidelně uspořádané uhlíkové materiály a tvrdý uhlík jsou obecně málo náchylné k vytváření vrstvy kovového lithia na jejich povrchu. Existuje několik faktorů způsobujících vytváření vrstvy lithia na povrchu anody místo interkatalace iontů do mřížky. Patří sem vlastnosti elektrolytu, poměr mezi kapacitou anody a katody, pracovní teplota a rychlost nabíjení. [33] Tvorba lithiové vrstvy je ovlivněna nepravidelnou orientací částic krystalové struktury materiálu a nehomogenitou rozložení elektrického proudu. [34] Při vytváření lithiové vrstvy vznikají i dendrity, které mohou separátor i propíchnout. Vytvořená struktura z usazeného lithia a dendritů může způsobit v baterii zkrat a teplotní nestabilitu. Znakem tvorby lithiové vrstvy je obvykle plateau ve vybíjecím napěťovém průběhu a nízká nábojová účinnost. [35]

4 KALANDROVÁNÍ

V průběhu výroby lithno-iontových baterií je kalandrování důležitý proces, který by měl zlepšovat kontakt mezi částicemi materiálu elektrody a také přilnavost elektrody k proudovému kolektoru. Obvykle následuje po nanesení a vysušení elektrodového materiálu na kolektorovou fólii. [36] Stlačení elektrod vede také ke zvýšení energetické hustoty, protože se zmenší tloušťka elektrod při zachování stejného množství funkčního materiálu. Kalandrování má ale i svoje nevýhody, v průběhu procesu dochází ke snížení porozity materiálu a tím ke zmenšení aktivní plochy. Snížení porozity vede k horší pohyblivosti iontů lithia v elektrodě. Dochází také ke kroucení elektrody. Proto je důležité nalézt ideální parametry kalandrování za účelem co nejlepších vlastností elektrod. [37] Studium vlivu kalandrování se zabývá mnoho článků.

Článek autorů Zheng a kolektiv se zabývá vlivem kalandrování na fyzikální a elektrochemické vlastnosti katody z $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$. V experimentu nanесли na hliníkovou fólii 30 mg/cm^2 elektrodového materiálu smíchaného z aktivního materiálu, pojiva PVDF a uhlíkových sazí v poměru 85:8:7, který měl po vysušení porozitu okolo 50 %. Poté provedli kalandrování na vypočtenou tloušťku za účelem dosažení dané porozity. Tloušťky elektrod a porozita jsou uvedeny v tabulce 4.1. Zjistili, že mechanické vlastnosti silně závisí na porozitě. Pomocí čtyřbodové metody měřili vodivost elektrod, ta se pohybovala kolem hodnoty $0,28 \text{ S/cm}$ a nebyla významně ovlivněna kalandrováním. Měrná kapacita, nábojová účinnost v prvním cyklu a zátěžové charakteristiky jsou optimální při porozitě 30 až 40 %. Při kalandrování na porozitu o hodnotě 50 až 20 % nebyla měrná kapacita příliš ovlivněna, ale při kalandrování na porozitu menší než 10 % došlo k jejímu poklesu. Nábojová účinnost v prvním cyklu při snižování porozity rostla, to může být způsobeno zmenšováním aktivní plochy a tím i zmenšováním tvorby SEI vrstvy. S pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie bylo zjištěno, že kalandrování zlepšuje elektrickou vodivost mezi aktivními částicemi při relativně vysoké porozitě, ale při relativně nízké porozitě dochází k nárůstu odporu přenosu náboje R_{ct} na rozhraní elektrody a elektrolytu. [37]

Tab. 4.1: Skutečná tloušťka elektrod s různou porozitou. [37]

Tloušťka elektrody [μm]	Skutečná porozita [%]	Teoretická porozita [%]
188	49,5	50
161	40,7	40
137	29,2	30
124	20,3	20
119	9,0	10
100	0,3	0

Článek autorů Yang a Joo se zabývá vlivem kalandrování na elektrochemické vlastnosti tlustovrstvých elektrod lithno-iontových baterií s elektrodovými kolektory z kovové pěny ze slitin niklu. V experimentu použili tříslložkovou slitinu NiCrAl zpracovanou do podoby kovové pěny s velkou aktivní plochou. Aktivní materiál byl použit LiFePO_4 , který smíchali s pojivem PVDF a uhlíkovými saze v poměru 86:10:4. Jednu sérii elektrod po nanesení aktivního materiálu do kolektoru a vysušení stlačili, druhou sérii elektrod připravili bez stlačování. Nabíjecí a vybíjecí test odhalil, že kapacita článku se stlačenou elektrodou klesala mnohem víc, ačkoli pokles napětového plateau byl mnohem menší. Například měrná kapacita stlačené elektrody byla 85 mAh/g, zatímco u nestlačené byla 135 mAh/g. Elektrochemická impedanční spektroskopie ukázala, že přenosový odpor stlačené elektrody byl pouze 15 Ω , ale pro nestlačenou elektrodu byl čtyřikrát větší. V celkovém důsledku ale převažoval vliv větší kapacity nad nižší vodivostí nestlačené elektrody. Pro zlepšení nižší vodivosti byl zvýšen obsah uhlíkových sazí ze 4 na 14 hm. %, poté v přenosovém odporu a poklesu napětového plateau pro stlačené a nestlačené elektrody téměř nebyl rozdíl. [38] Zde je potřeba poznamenat, že tyto výsledky byly dosaženy při použití tlustých elektrod s elektrickým kolektorem ve formě kovové pěny a závěry proto nemusí odpovídat jiným experimentům, které zkoumaly aktivní materiál nanesený na kovové folii.

Článek autorů Lim a kolektiv se zabývá analýzou geometrických a elektrochemických vlastností LiCoO_2 elektrody s různou hustotou. V experimentu použili aktivní hmotu, pojivo PVDF a uhlíkové saze v poměru 94:3:3. Pastu nanесли na kovovou folii v tloušťce od 40 do 80 μm a kalandrováním stlačili na tloušťku 40 μm . Pomocí rentgenové tomografie zkoumali strukturu výsledných materiálů. Zjistili, že elektrody s větší hustotou mají menší průměr a rozsah velikosti pórů, což zlepšuje elektrický kontakt mezi částicemi uhlíku a LiCoO_2 . Při zanedbání vlivu pojiva a uhlíku vykazuje aktivní povrch lineární závislost na hustotě. V důsledku snížení pravděpodobnosti izolovaných částic aktivní hmoty a zvětšení elektrochemicky aktivní oblasti se zvyšuje kapacita, zlepšují zatěžovací charakteristiky a zvětšuje se energetická hustota. Elektrochemická impedanční spektroskopie ukazuje, že odpor SEI vrstvy a přenosový odpor se snižuje se vzrůstající hustotou. Výsledky experimentu ukazují, že vliv elektrochemicky aktivní oblasti je větší než přenos lithiových iontů v elektrolytu a nejlepších výsledků bylo dosaženo při maximální stlačení materiálu na největší dosahovanou hustotu. [39]

Článek autorů Singh a kolektiv se také zabývá studiem tloušťky elektrod pro zvýšení hustoty energie lithno-iontové baterie. V experimentu použili články s páry elektrod s aktivními materiály $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ a syntetickým uhlíkem, které připravili a kalandrovali na různé šířky popsané v tabulce 4.2. Zde je rozdíl oproti většině ostatních studií, kde se zkoumá každý elektrodový materiál zvlášť v poločláncích. Směs pro kladnou elektrodu připravili z aktivního materiálu, pojiva

PVDF a uhlíkových sazí v poměru 90:3:7, záporný elektrodový materiál smíchali z aktivního materiálu, pojiva PVDF a uhlíkových sazí v poměru 90:5:5. Cyklování s proudem C až $C/2$ nezpůsobovalo žádné stárnutí pro elektrody do šířky 155 μm . Analýzou energie článku, jako jsou napěťové ztráty a přepětí spíše než pouhá kapacita, zjistili, že pro zvolené materiály a danou porozitu může hustota energie dosahovat hodnot od 326 do 422 Wh/dm^3 pro $C/10$. Pro určitou hodnotu proudu C může energetická hustota v článku dosahovat o 29 % větší hodnoty v porovnání se standardní tloušťkou (100 μm). [40]

Tab. 4.2: Souhrn parametrů elektrod a testování článků [40]

Tloušťka hmoty na elektrodách [μm]	Množství katodového materiálu [mg/cm^2]	Množství anodového materiálu [mg/cm^2]	Kapacita po 70 cyklech s $C/5$ [mAh]
70	18	9	48
105	30	15	77
155	42	20	110
205	52	25	147
255	67	33	180
305	82	38	209

5 MĚŘICÍ METODY

V experimentu je pro elektrochemickou charakterizaci použito multikanálové zařízení VMP3 firmy Bio-Logic Science Instrument, které je schopné pracovat v režimu galvanostatu, potenciostatu a frekvenčního analyzátoru. Je ovládáno programem EC-Lab V10.44, ve kterém budou vyhodnocována i naměřená data.

5.1 Galvanostatické cyklování s potenciálovým omezením

Metoda galvanostatického cyklování s potenciálovým omezením (GCPL) slouží především ke stanovení ampérhodinové kapacity elektrody, respektive kapacity aktivního materiálu ze které je měřená elektroda vyrobena. Jedná se o opakované nabíjení a vybíjení článku konstantním proudem s možným omezením potenciálu v nabíjecí i vybíjecí části. Potenciálové omezení definuje mezní napětí článku v nabitém a vybitém stavu. Společně s nabíjecím a vybíjecím proudem se jedná o hlavní omezující podmínky galvanostatického cyklování. Omezení časů nabíjení a vybíjení a celkového náboje mohou být další podmínky. [14]

Nábojová kapacita článku je určena rovnicí

$$Q = \int_0^t I(t) dt. \quad (1)$$

Protože v průběhu měření se porovnávají elektrody s různým množstvím aktivního materiálu, definovala se měrná kapacita $Q_{\text{měr}}$, kterou vypočteme vydělením kapacity elektrody hmotností aktivního materiálu m_{aktiv}

$$Q_{\text{měr}} = \frac{Q}{m_{\text{aktiv}}}. \quad (2)$$

Ke kapacitě zkoumané elektrody se často vztahují i proudy použité k nabíjení a vybíjení. Vzniká tak nová jednotka označovaná jako C, hodnota 1 C odpovídá proudu v ampérech, který nabije článek na plnou kapacitu za 1 hodinu. Neboli se jedná o proud v ampérech, který se rovná ampérhodinové kapacitě článku. [14]

Vyhodnocení dat může probíhat v časové rovině, ve které se zobrazuje průběh napětí na článku v čase, spíše se ale používají nabíjecí a vybíjecí charakteristiky, to je závislost dodaného nebo odebraného náboje na napětí článku. Takto se dá dobře zobrazit tendence ampérhodinových kapacit elektrody v jednotlivých cyklech a poloha případných plateau.

Pokud se v průběhu testování sady galvanostatických cyklů bude postupně zvyšovat velikost vybíjecího proudu, umožní to zkoumat závislost mezi dodaným nábojem a velikostí proudu. Jedná se o zátěžový test. Mezi hodnotou náboje získaného z článku a rychlostí omezujícího elektrodového procesu je souvislost. Při nízkých proudech je limitující difúze, zatímco při velkých proudech je určující odpor přenosu náboje. Z grafu závislosti dodaného náboje a vybíjecího proudu je možné určit, jak moc vnitřní vodivost aktivního materiálu limituje praktické použití. V praxi je snaha, aby měly elektrody tuto závislost lineární a měly co nejmenší sklon. To znamená, že ideální by bylo, kdyby článek dodával stále stejné množství náboje s rostoucím proudem. [14]

5.2 Impedanční spektroskopie

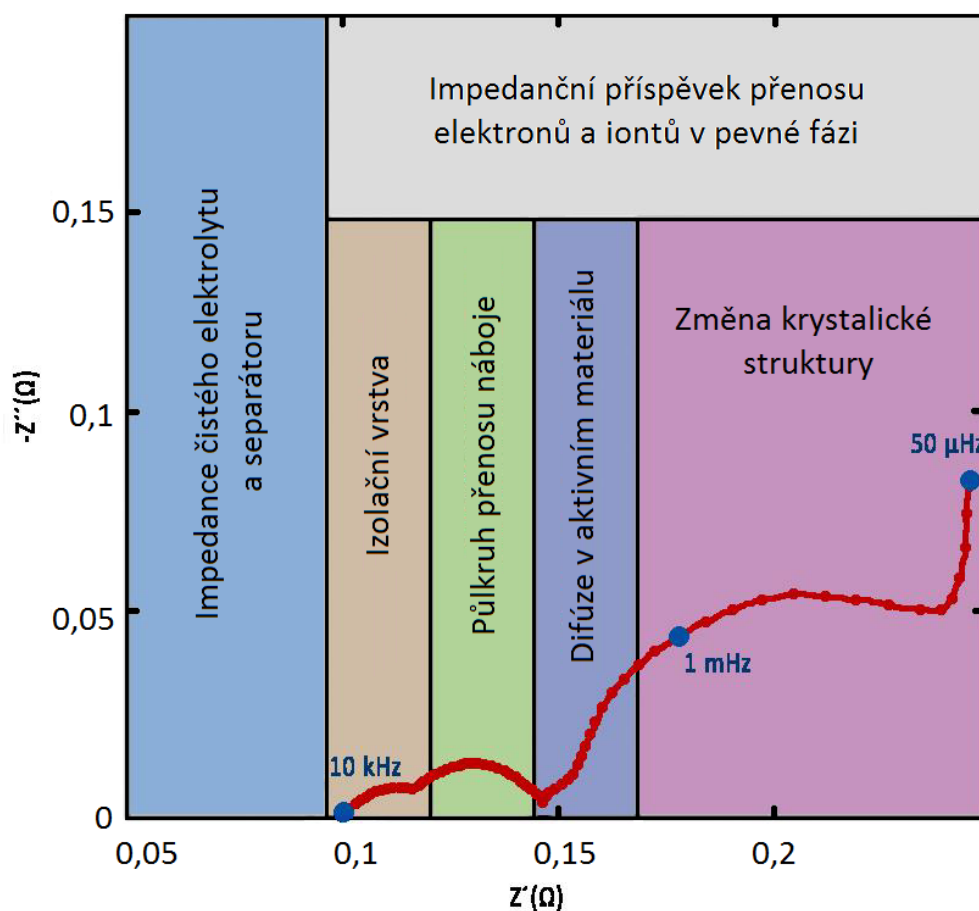
Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) umožňuje zkoumat chemické a fyzikální procesy probíhající na rozhraní elektrody a elektrolytu. Jejím základem je studium odezvy článku na sinusový signál o malé amplitudě, tak aby odezva byla co nejvíce lineární. Pokud je budící signál napěťový, sleduje se proudová odezva, v případě proudového buzení se sleduje odezva napěťová. Aby bylo možné odlišit působící jevy, používá se tříelektrodové zapojení, které eliminuje vliv protielektrody. Měření probíhá v rozsahu frekvencí od MHz do mHz, díky tomu je možné oddělit procesy působící při přenosu náboje. [41; 42]

Naměřený průběh se zobrazuje v Nyquistově grafu, kde na ose x je vynesena reálná složka impedance (Z'), reprezentující hodnotu odporu, a na osu y se vynáší imaginární složka impedance (Z''), vyjadřující fázový posun mezi napětím a proudem. Druhou možností je vynesení odezvy do Bodeho charakteristik, jedná se o závislost modulu a fáze na frekvenci. Pro popis systému se využívají náhradní modely popisující vnitřní obvod článku na základě předpokládaných fyzikálních procesů. Odezva těchto modelů nemusí vždy plně kopírovat naměřený průběh, protože v reálném článku může docházet k dalším procesům, které byly při tvorbě modelů zanedbány. Také použité prvky modelů jsou idealizované. [41; 42]

Používají se základní elektrické součástky jako je rezistor (R), kondenzátor (C) a cívka (L). Kromě nich se využívají elektrochemické prvky jako je Warburgova impedance (W) nebo prvek s konstantní fází (Q). Warburgova impedance je způsobena difúzí iontů, její význam se zvyšuje s klesající frekvencí s tím, jak mohou ionty difundovat do větší vzdálenosti. Prvek s konstantní fází nahrazuje neideální kondenzátor a souvisí s drsností povrchu elektrody a změnou elektrodové aktivity skrz elektrodovou vrstvu. [42]

Při přenosu náboje v článku se z hlediska impedance systém chová jako paralelní kombinace R a C. Celý proces může obsahovat několik částí – difúzi Li^+ do povrchu elektrody, difúzi v elektrodové vrstvě nebo v pórech materiálu, difúzi Li^+ v jednotlivých

zrnech aktivního materiálu, reakci přenosu náboje, vedení elektronů v zrnech materiálů a difúzi elektronů v kolektoru. V průběhu nabíjení a vybíjení se vlivem přenosu iontů lithia mění struktura elektrod a v důsledku toho je i odezva EIS jiná v různých stavech vybití článku. Vzhledem k rozdílným časovým konstantám jednotlivých procesů je možné tyto jevy rozlišit. Na obrázku 5.1 je běžný průběh odezvy EIS. Oblast vysokých frekvencí nad 1 kHz je spojována s formováním a přenosem iontů lithia skrz vrstvu SEI. V rozsahu frekvencí od 1 kHz do 10 Hz se projevuje odpor přenosu náboje, při nižších frekvencích se projevují elektrické vlastnosti materiálů a při velmi nízkých frekvencích nastává iontová difúze. [43]



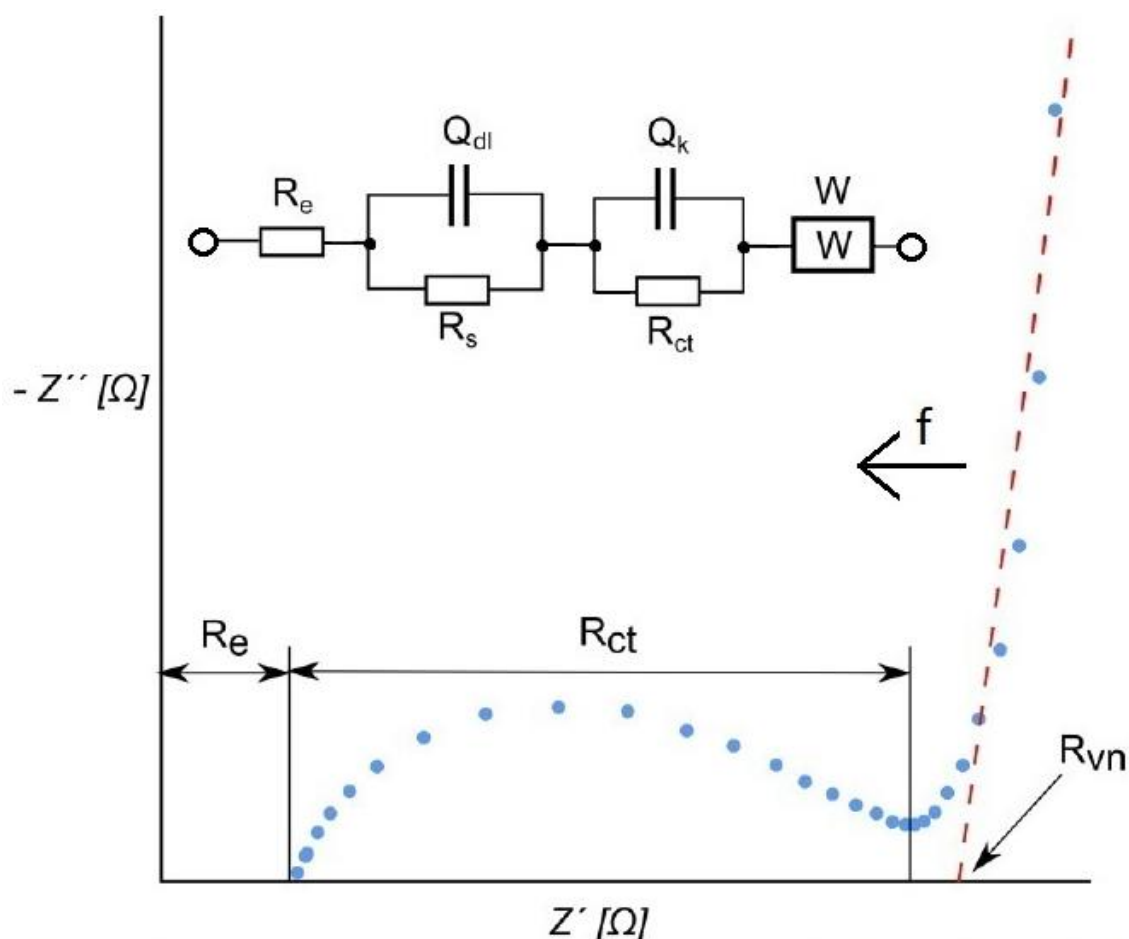
Obr. 5.1: Typické impedanční spektrum elektrody [43]

Vzhledem k nehomogenitě elektrod se v ekvivalentních obvodech místo paralelní kombinace R a C může využít paralelní kombinace R a Q, která lépe odpovídá změřenému průběhu. Z hodnot těchto prvků se poté pomocí rovnice

$$C = \frac{(Q \cdot R)^{\frac{1}{n}}}{R} \quad (3)$$

může určit ekvivalentní hodnota kondenzátoru C , kde n je parametr vyjadřující nehomogenitu elektrodové vrstvy a drsnost povrchu. Může nabývat hodnot 0 až 1, kde 1 je ideální kondenzátor a 0 vyjadřuje rezistor. [44]

Na obrázku 5.2 je zobrazen zjednodušený průběh v rozsahu frekvencí od stovek kHz do desítek mHz v Nyquistově grafu společně s náhradním modelem. Stejný model je použit pro fitování změřených průběhů v rámci této práce. R_e je odpor elektrolytu určený jeho konduktivitou a vzdáleností elektrod. R_{ct} je odpor přenosu náboje, zahrnuje elektronový a iontový odpor. Elektronovou část tvoří odpor částic materiálu elektrody a je také ovlivněna kontaktem mezi jednotlivými částicemi a mezi aktivní vrstvou a proudovým kolektorem. Iontová část je ovlivněna iontovou vodivostí elektrolytu uvnitř pórů elektrody, závisí na vodivosti elektrolytu, porositě a tloušťce aktivní vrstvy elektrody. R_s je svodový odpor SEI vrstvy. R_{vn} je potom vnitřní odpor článku. Kapacitu Q_k určují kapacity na rozhraní mezi částicemi a mezi částicemi a proudovým kolektorem. Q_{dl} označuje kapacitu dvojvrstvy. W je Warburgova impedance. [45]



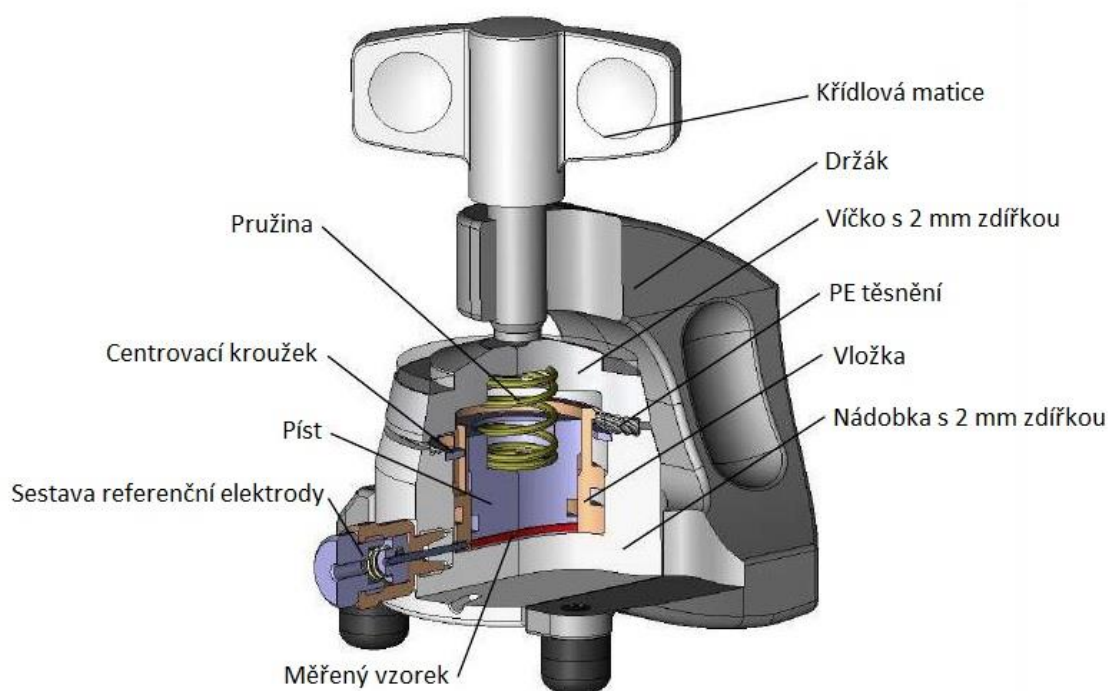
Obr. 5.2: Zjednodušený průběh odezvy EIS s ekvivalentním obvodem [45]

5.3 Posloupnost měření

Posloupnost elektrochemických procedur realizovaných na vzorku v průběhu měření je následující. Nejprve je na článku sledováno napětí na prázdno, to slouží k vyřazení špatně složených vzorků. Následují čtyři formátovací cykly s nabíjecím a vybíjecím proudem 0,1 C a poté čtyři formátovací cykly s proudy 0,25 C. V prvním formátovacím cyklu je pro určení hodnoty C použita vypočítaná teoretická kapacita článku z hmotnosti aktivní hmoty a její měrné kapacity. Následně se používá hodnota vybíjecí kapacity z prvního cyklu. Poté je proveden zátěžový test s následným formátováním zjišťujícím míru regenerace článku. Pak probíhá dlouhodobé cyklování simulující používání a s tím spojené stárnutí baterií, hodnota proudu je 0,5 C. Po jeho skončení se provede další zátěžový test a formátování. Mezi druhý zátěžový test a stárnutí je také zařazeno formátování, aby byl co nejvíce napodoben stav baterie před prvním zátěžovým testem. V rámci jednotlivých procedur jsou zařazeny elektrochemické impedanční spektroskopie pro zjištění stavu článku. Sledovány jsou zejména odezvy po jednotlivých cyklech s proudy 0,1 C, jmenovitě po sestavení, po prvním formátování, po stárnutí a po jednotlivých zátěžových testech.

6 PŘÍPRAVA VZORKŮ

Měření jsou provedena v tříelektrodevém zapojení, kdy je elektrochemický článek umístěn v přípravku EL-CELL® ECC-Ref®, nebo v dvouelektrodevém zapojení, kdy je článek sestaven do pouzdra knoflíkové baterie s průměrem 20 mm a výškou 2,5 mm. Přípravek pro tříelektrodevé zapojení je na obrázku 6.1 a na obrázku 6.2 jsou jednotlivé části pouzdra knoflíkové baterie.



Obr. 6.1: Přípravek pro testování elektrochemického článku EL-CELL ECC-Ref [46]



Obr. 6.2: Části pouzdra knoflíkové baterie, zleva: dno, podložka, pružina, víčko s těsněním

6.1 Použité materiály

V experimentu jsou použity elektrody s různým stupněm kalandrování dodané firmou EV Battery. V případě kladné elektrody je tloušťka nanesené hmoty před kalandrováním 155 μm , v experimentu jsou použity tři různé tloušťky elektrody po kalandrování 65 μm , 78 μm a 94 μm . Záporné elektrody mají před kalandrováním tloušťku hmoty 65 μm a jsou kalandrovány na 50 μm . Aktivní materiál kladné elektrody je LiFePO_4 a aktivní materiál záporné elektrody je syntetický grafit SFG6 od firmy TIMCAL. Předpokládá se zastoupení 80 hm. % aktivního materiálu ve směsi nanesené na kovové folii, která slouží jako proudový kolektor. V případě experimentálně připravené elektrody je do směsi přidáno 5 % grafenu na úkor LiFePO_4 a SuperP. Tato elektroda má před kalandrováním tloušťku hmoty 86 μm a po kalandrování 66 μm . Materiál folií se liší pro kladnou i zápornou elektrodu, v případě kladné elektrody je použit hliníkový proudový kolektor a v případě záporné elektrody je proudový kolektor měděný. Jako referenční a pomocná elektroda je použito kovové lithium. Elektrody jsou odděleny separátorem Whatman, který je napuštěn elektrolytem ve formě 1M LiPF_6 v roztoku EC:DMC v hmotnostním poměru 1:1.

6.2 Postup přípravy vzorků

Elektrody dodané firmou EV Battery jsou kruhového tvaru o průměru 15 mm a jsou vysušené. Sestavení článků probíhá v rukavicovém boxu Mbraun s Ar atmosférou, která obsahuje méně než 1 ppm O_2 a H_2O . Kladná elektroda s aktivním materiálem LiFePO_4 je použita jako pracovní elektroda. V případě měření celých článků je jako protielektroda použita záporná elektroda se syntetickým grafitem. V případě poločlánků je protielektroda vyseknuta z kovového lithia o průměru 18 mm. Článek je sestaven do příslušného přípravku a je hermetiky uzavřen. V případě pouzdra knoflíkové baterie se vzorek umísťuje mezi dno a podložku, po které následuje pružina s víčkem a hermetické uzavření je provedeno zalisováním na lisu silou 10 kN. Po sestavení a hermetickém uzavření je přípravek připojen na zkušební zařízení.

7 MĚŘENÍ

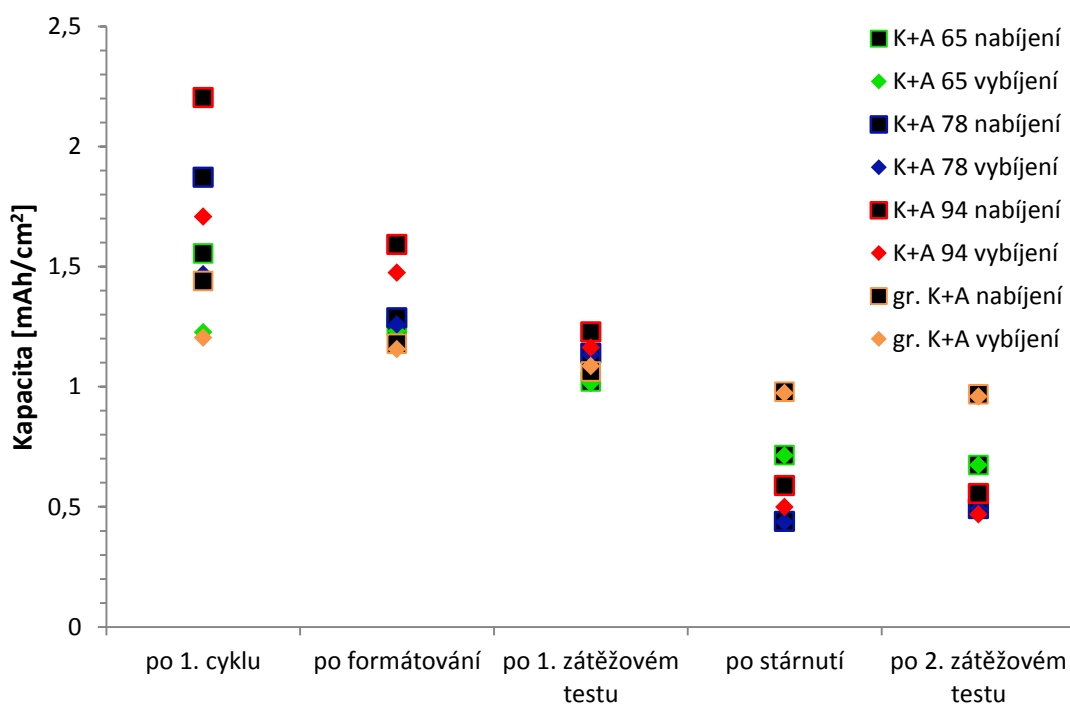
Zkoumané vzorky je možné rozdělit do tří skupin. V první skupině se nachází celé články souhrnně označené K+A, které obsahují kladnou elektrodu s tloušťkou nanesené hmoty po kalandrování 65 μm , 78 μm respektive 94 μm , ta je měřena proti záporné elektrodě se syntetickým grafitem. Druhá skupina obsahuje experimentálně připravenou elektrodu s příměsí 5 hm. % grafénu, který by měl zvyšovat elektrickou vodivost, měřenou také proti záporné elektrodě s grafitem. Ve třetí skupině se nachází poločlánky označené K+Li s kladnou elektrodou o tloušťce hmoty po kalandrování 78 μm měřené proti lithiové elektrodě. Jako první se měřil vzorek a), následně se měřil vzorek b), na kterém se ověřovaly dosažené výsledky vzorku a). Vzorky jsou společně se základními parametry, jako je hmotnost aktivní hmoty, teoretická kapacita, nabíjecí kapacita v prvním cyklu a nevratná kapacita, uvedeny v tabulce 7.1. V rámci první skupiny je zkoumán vliv kalandrování, ve druhé skupině je zkoumán podroben vliv příměsi grafénu a třetí skupina slouží k porovnání výsledků dosažených při měření celých článků a poločlánků.

Tab. 7.1: Základní parametry měřených vzorků

Označení vzorku	Tloušťka elektrodové hmoty katody [μm]	Hmotnost aktivní hmoty katody [mg]	Hmotnost aktivní hmoty anody / vs Li [mg] / -	Teoretická kapacita [mAh/cm^2]	Nabíjecí kapacita v 1. cyklu [mAh/cm^2]	Nevratná kapacita [mAh/cm^2]
K+A 65	65	20,72	6,72	1,876	1,553	0,327
K+A 78	78	20,24	5,76	1,833	1,871	0,403
K+A 94	94	22,88	6,08	2,072	2,202	0,495
gr. K+A	66	17,46	7,76	1,581	1,439	0,236
K+Li a)	78	20,24	Li	1,833	1,909	0,114
K+Li b)	78	20,32	Li	1,840	2,074	0,383

Z tabulky 7.1 je patrné, že hmotnosti jednotlivých elektrod jsou rozdílné, to ukazuje na nehomogenitu ve výrobním procesu, kdy zřejmě dochází buď ke špatnému promísení jednotlivých složek elektrodové hmoty, nebo k nerovnoměrnému nanesení na kolektorovou fólii. Z hodnot nevratných kapacit u vzorků K+A je vidět vliv kalandrování na nevratnou kapacitu. Se zvyšujícím se zalisováním hmoty dochází ke zmenšení tvorby SEI vlivem menšího aktivního povrchu a tím dojde ke zmenšení nevratné kapacity.

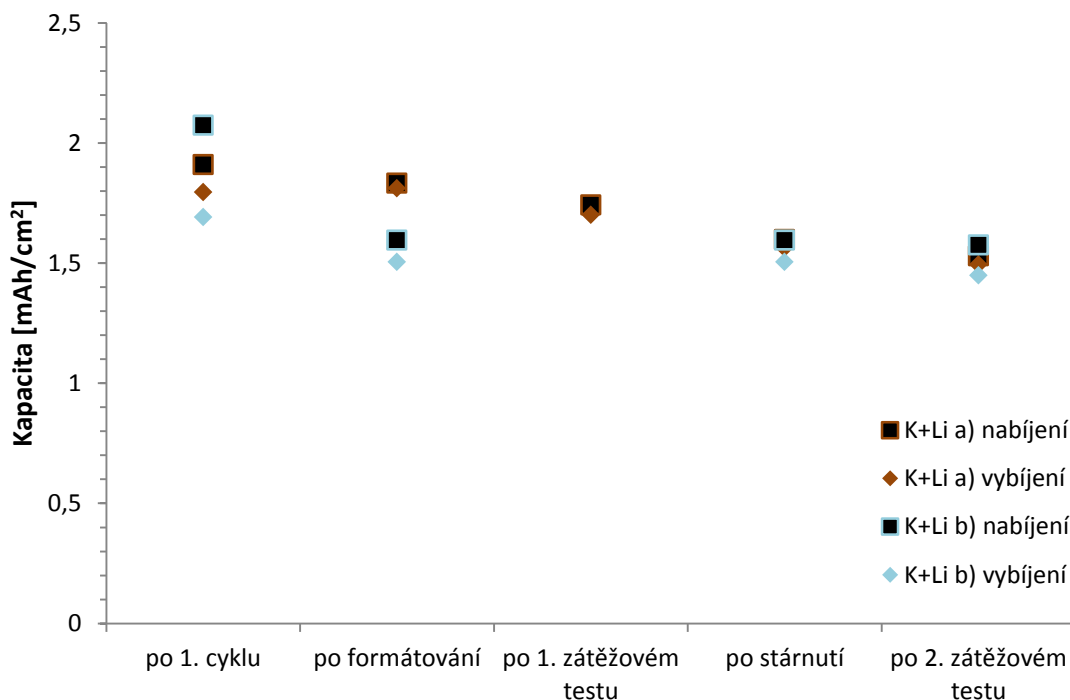
Pro zkoumání poklesu kapacity v průběhu celého měření jsou v obrázcích 7.1 a 7.2 vyneseny nabíjecí a vybíjecí kapacity cyklů s proudy 0,1 C. Z hodnot je patrné, že v průběhu prvních formátovacích cyklů, dochází k dalšímu nevratnému poklesu kapacity. To znamená, že se SEI vrstva nevytvoří zcela v průběhu prvního cyklu. Je vidět, že kapacity vzorků K+A 65 a 78 jsou po formátování téměř stejné, zatímco kapacita vzorku K+A 94 je větší, to je v souladu s jeho větší hmotností. Procentuální pokles kapacity vzorků K+A 78 a 94 je 33 %, v případě K+A 65 a gr. K+A je to 21 % a 20 %. Tento rozdíl je ovlivněn hmotností záporných elektrod, které jsou pro tvorbu SEI vrstvy určující. Nicméně v případě velkého zalisování elektrody K+A 65 je vidět výrazný pokles nevratné kapacity. Zajímavá je hodnota nevratné kapacity u vzorku gr. K+A, který je ze všech vzorků nejméně zalisován a přesto je jeho pokles nejmenší. U vzorku K+A 94 dochází ke značnému poklesu i po prvním zátěžovém testu. Kapacita zkoumaných celých článků je po prvním zátěžovém testu vzhledem k počátečním kapacitám velmi podobná. Po stárnutí je u vzorků vidět očekávaný pokles. Vzorek K+A 94 má po cyklování větší kapacitu než vzorek K+A 78, u kterého došlo vlivem formátování k mírné regeneraci kapacity. U vzorku K+A 65 je pokles menší, ale to pouze z důvodu menšího počtu cyklů. Vzorek gr. K+A má po 100 cyklech malý pokles kapacity.



Obr. 7.1: Vývoj kapacit celých článků po jednotlivých etapách měření, provedeno proudy 0,1 C

U vzorků K+Li je také patrný rozdíl mezi nabíjecí a vybíjecí kapacitou v prvním cyklu, tento rozdíl je však mnohem menší než u vzorků K+A, protože lithiová elektroda je vzhledem ke zkoumané katodě nekonečný zdroj lithiových iontů. V průběhu dalšího

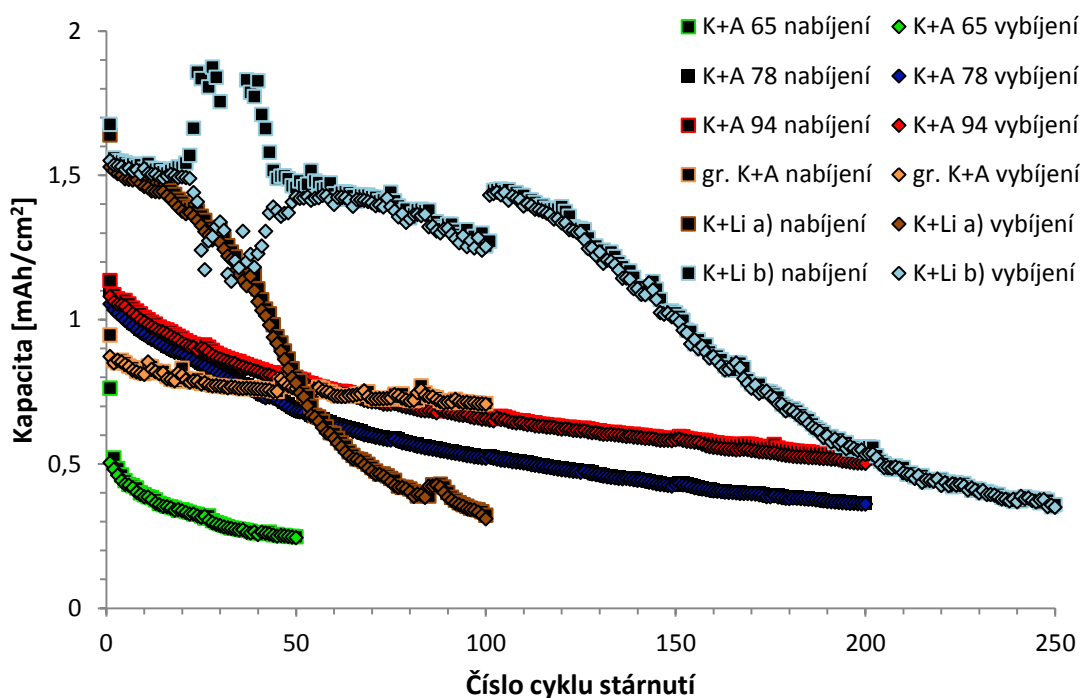
měření je už rozdíl mezi nabíjecí a vybíjecí kapacitou minimální. Vybíjecí kapacity uvedené na obrázku 7.2 jsou bez výrazného poklesu, což je ale projevem menších vybíjecích a nabíjecích proudů. Pokles během zátěžového testu a stárnutí tak neovlivňuje schopnost dodávat náboj při nízkých proudech.



Obr. 7.2: Vývoj kapacit poločlánků po jednotlivých etapách měření, provedeno proudy 0,1 C

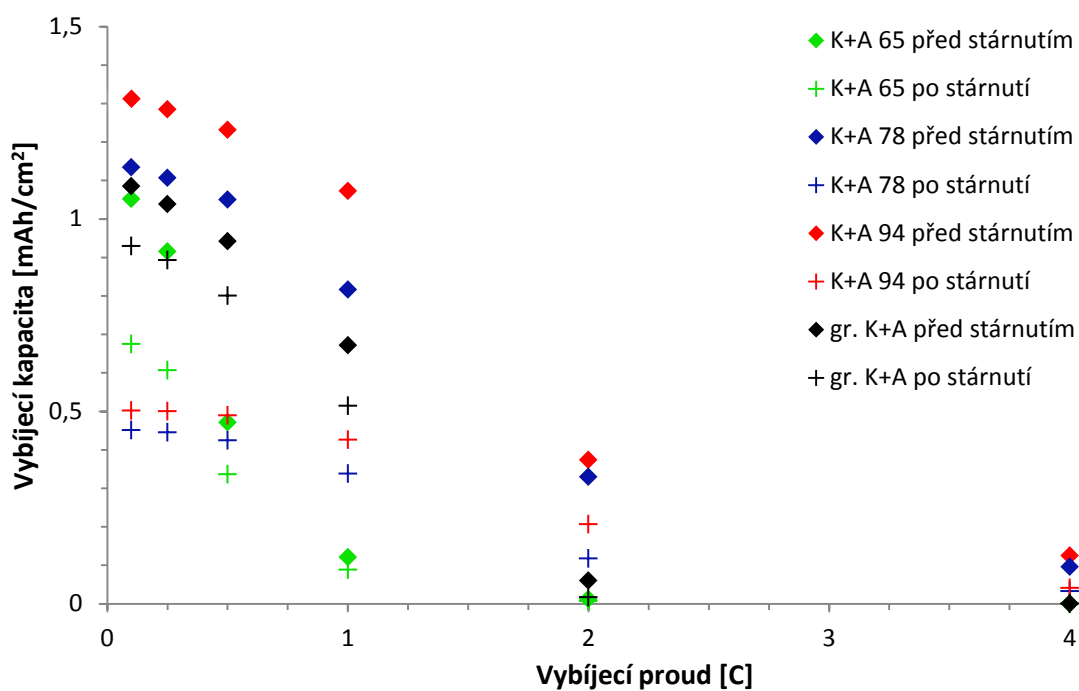
Dlouhodobý vývoj kapacit vzorků v čase při cyklování baterie proudy 0,5 C je zobrazen na obrázku 7.3. V prvním cyklu stárnutí je u všech vzorků vidět pokles vybíjecí kapacity oproti kapacitě nabíjecí. To je očekávaný jev spojený se zvýšením proudu oproti předchozímu cyklu. Protože při nabíjení se po dosažení požadované hodnoty napětí toto napětí udržuje do doby, než poklesne nabíjecí proud na poloviční hodnotu, takže baterie je nabita na určitou kapacitu, ale vybití už není úplné. Průběhy ukazují na dobrou elektrickou účinnost vzorků K+A. U vzorku K+A 65 vidíme značný pokles kapacity, tento jev je patrný i ze zátěžových testů diskutovaných dále. Proto bylo stárnutí ukončeno už po 50 cyklech. Vzorek K+A 94 má proti vzorku K+A 78 mírnější pokles kapacity a jeho živostnost je tedy vyšší. Vzorek gr. K+A má zpočátku kapacitu menší než vzorky K+A 78 a 94, je to způsobeno menší zatížitelností patrnou ze zátěžových testů, ale v průběhu stárnutí je jeho pokles minimální. Vzorky K+Li mají velmi rozdílné průběhy stárnutí. Jejich kapacita je zpočátku vyšší než u vzorků K+A, to je způsobeno cyklováním proti lithiové elektrodě, protože v poločlánku není omezen počet lithiových iontů a ty nejsou spotřebovávány na tvorbu SEI vrstvy na anodě. U vzorku K+Li a) došlo po 50 cyklech ke snížení kapacity o 50 % a po 100 cyklech dosahovala kapacita pouze 20 %. U vzorku b) došlo mezi 20 a 50 cyklem k výraznému

snížení účinnosti a vratnému snížení kapacity, to by mohlo být způsobeno růstem dendritů lithia, které se následně přerušily působením velké proudové hustoty v těchto místech. Skok mezi 100 a 101 cyklem je způsoben snížením vybíjecího proudu, tato změna však pouze dočasně zpomalila pokles kapacity, který se při dalším stárnutí asymptoticky blíží původnímu průběhu. [47]

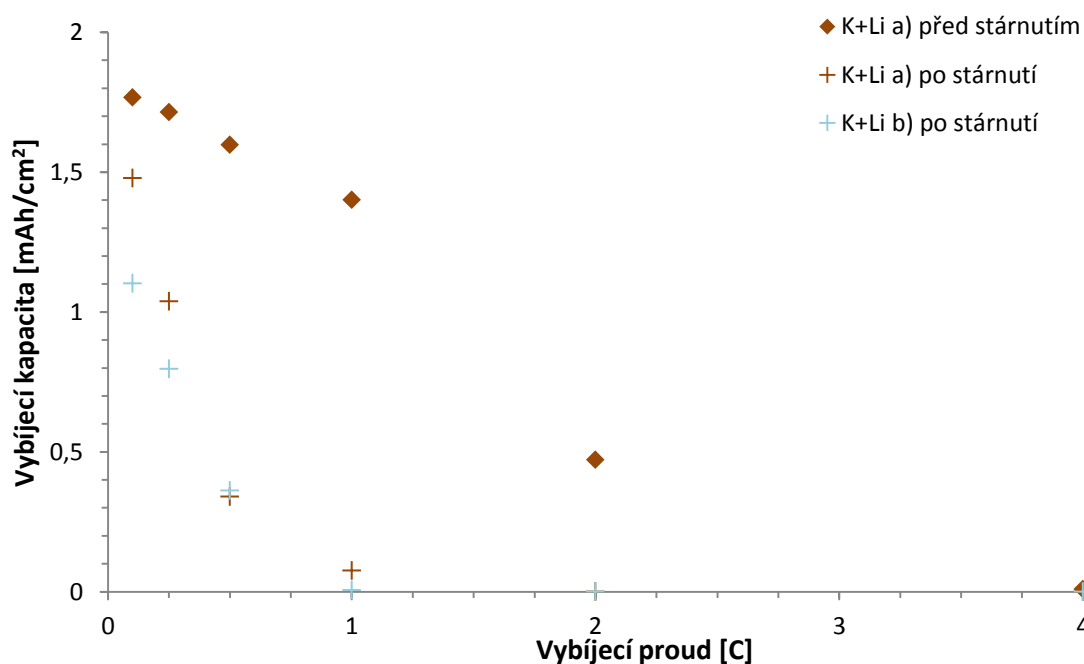


Obr. 7.3: Stárnutí vzorků

Výsledky zátěžových testů s proudy v rozmezí 0,1 C až 4 C před a po stárnutí jsou na obrázku 7.4 pro celé články a obrázku 7.5 pro poločlánky. Je zřejmé, že vzorky K+A 94, 78 a gr. K+A mají podobný průběh, oproti tomu vzorek K+A 65 má pokles zatížitelnosti mnohem výraznější, to odpovídá i výraznému poklesu kapacity při stárnutí vzorku, kde byly použity proudy 0,5 C. Nejlepší zatížitelnosti před stárnutím dosahoval nejméně kalandrovaný vzorek K+A 94, od vybíjecího proudu 2 C je jeho zatížitelnost velmi podobná vzorku K+A 78, ale stále je větší. Zatížitelnost vzorku gr. K+A je od proudu 2 C prakticky nulová, to je způsobeno menším kalandrovacím poměrem, s nižšími proudy je však zatížitelnost blízká vzorku K+A 78. Po stárnutí zatížitelnost vzorků klesla, nejvyšší zatížitelnosti dosahuje vzorek K+A 94. Vzorek K+A 78 je jen nepatrně méně zatížitelný. Vzorek gr. K+A má po 100 cyklech stále dobrou zatížitelnost do proudu 2 C. Vzorek K+Li a) měl před stárnutím pro nižší proudy větší zatížitelnost než vzorky K+A, při vybíjení proudem 4 C byla však jeho zatížitelnost nulová. Po stárnutí je zatížitelnost vzorků prakticky nulová od proudů 1 C a pokles je patrný i u proudů nižších.



Obr. 7.4: Výsledky zátěžového testu celých článků před a po stárnutí



Obr. 7.5: Výsledky zátěžového testu poločlánků před a po stárnutí

Společně se zkoumáním poklesu kapacity v průběhu celého měření se sledoval i vývoj odezvy EIS vzorků. Samotné odezvy jsou zobrazeny v příloze A, na následujících obrázcích jsou porovnány hodnoty průběhů nabitých podle vzorce

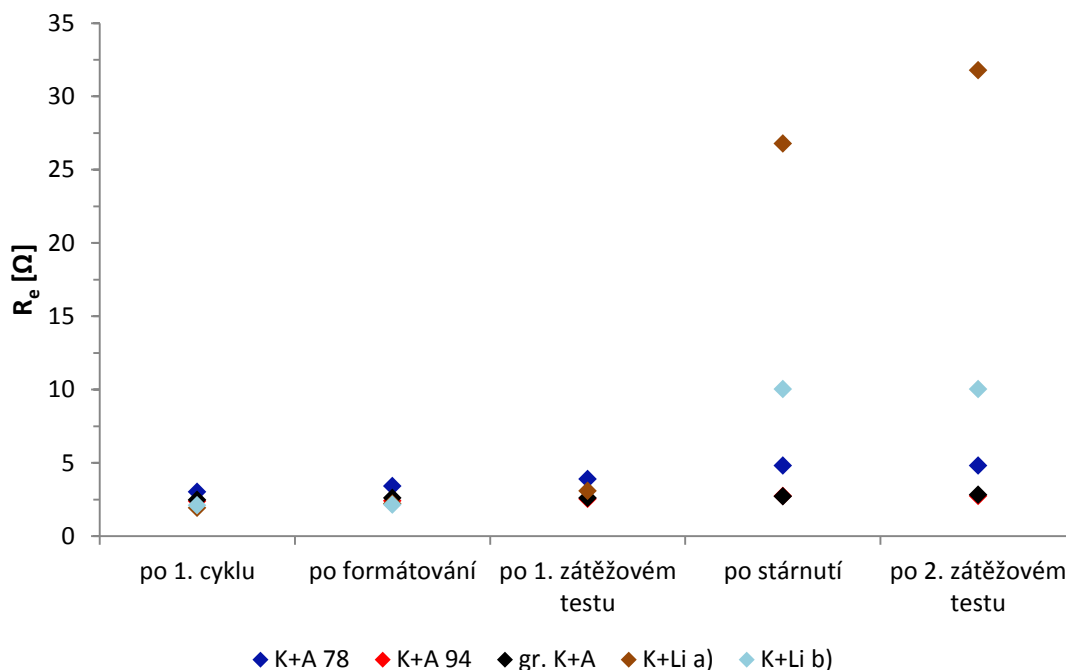
$$R_e + \frac{Q_{dl}}{R_s} + \frac{Q_k}{R_{ct}} + W, \quad (4)$$

popisující náhradní obvod článku. Jedná se o odezvy změřené vždy po GCPL s proudy 0,1 C, aby se zkoumaný článek nacházel vždy ve stejném stavu vybití. Vzorec 4 nebyl použit pro fitování EIS u vzorku K+A 65, protože odezva neobsahovala půlkruh tvořený vlivem SEI vrstvy. To způsobil vysoký stupeň kalandrování, díky kterému je porozita elektrody minimální, čímž se snížila aktivní plocha. Z toho důvodu je minimální i kapacita dvojvrstvy a SEI vrstva působí převážně jen svým odporem. Pro fitování vzorku K+A 65 se použil modifikovaný náhradní model, popsáný vzorcem

$$R_{e+s} + \frac{Q_k}{R_{ct}} + W. \quad (5)$$

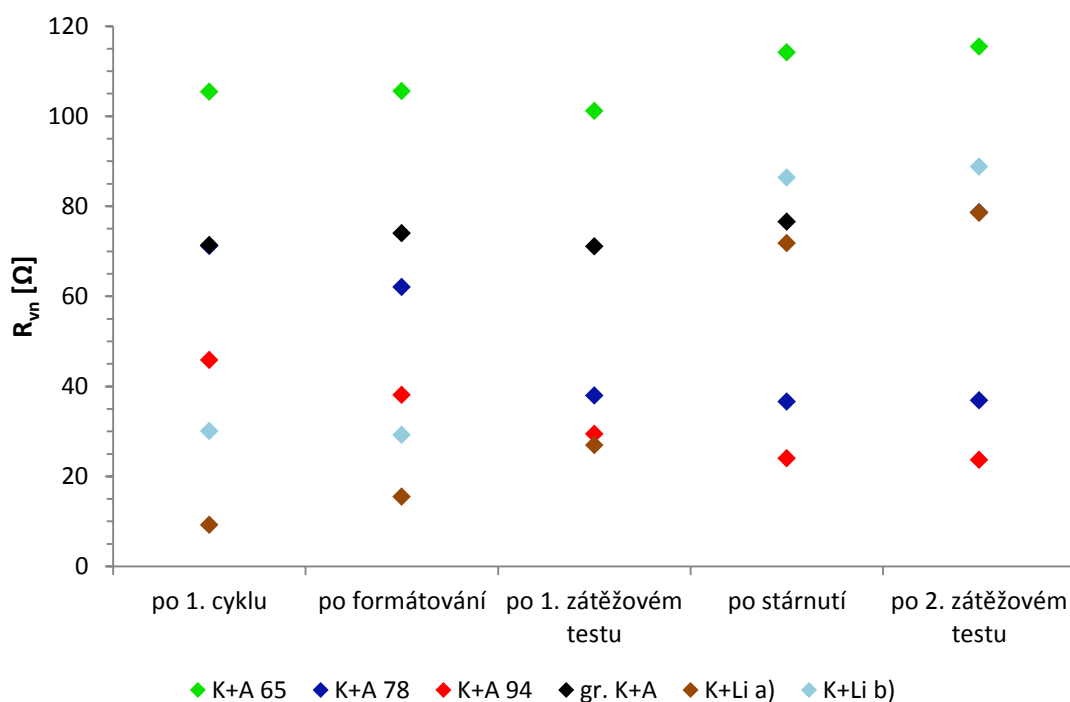
Odpor SEI vrstvy je v tomto případě přičten k odporu elektrolytu.

Na obrázku 7.6 jsou zobrazeny odpory elektrolytu. Není vyneseno odpor vzorku K+A 65, jehož samotná hodnota elektrolytu není známa. Nicméně z hodnot ostatních vzorků lze usuzovat, že po sestavení byla jeho hodnota okolo 2 Ω. Této hodnoty dosahovaly po sestavení všechny měřené vzorky. V rámci stárnutí docházelo u vzorků K+A k mírnému nárůstu spojenému se stárnutím elektrolytu. U vzorků K+Li byl tento nárůst řádově vyšší. Nárůst není pravděpodobně spojen pouze s odporem elektrolytu, ale spíše s odporem rozhraní lithiové elektrody. Samotné odpory elektrolytu není z EIS možné určit, protože se nepovedlo naměřit průsečíky s osou x, viz příloha A.



Obr. 7.6: Vývoj odporu elektrolytu R_e v průběhu měření

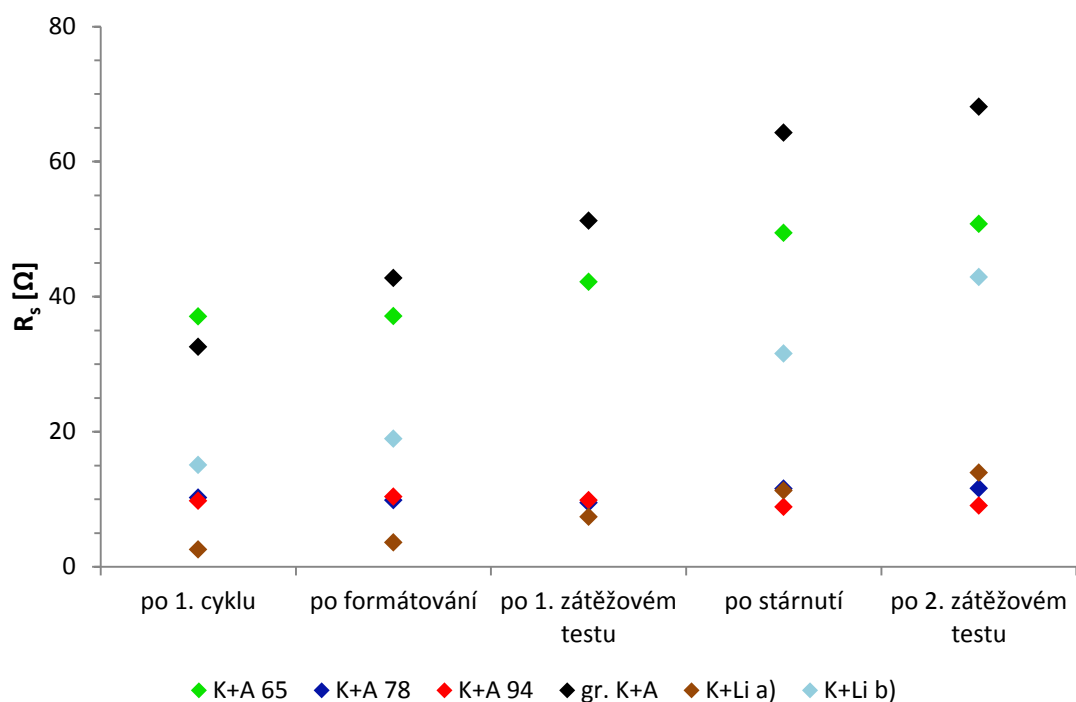
Na obrázku 7.7 je zobrazen průběh vnitřních odporů, určený jako součet odporu elektrolytu (R_e), odporu SEI vrstvy (R_s) a odporu přenosu náboje (R_{ct}). Zatímco u vzorků K+A a gr. K+A je vnitřní odpor relativně stálý, s výjimkou vzorku K+A 78, který po formátování klesal, dochází u vzorků K+Li ke značnému zvýšení vnitřního odporu, to odpovídá i nárůstu odporu elektrolytu. Nejmenší hodnotu vnitřního odporu má vzorek K+A 94.



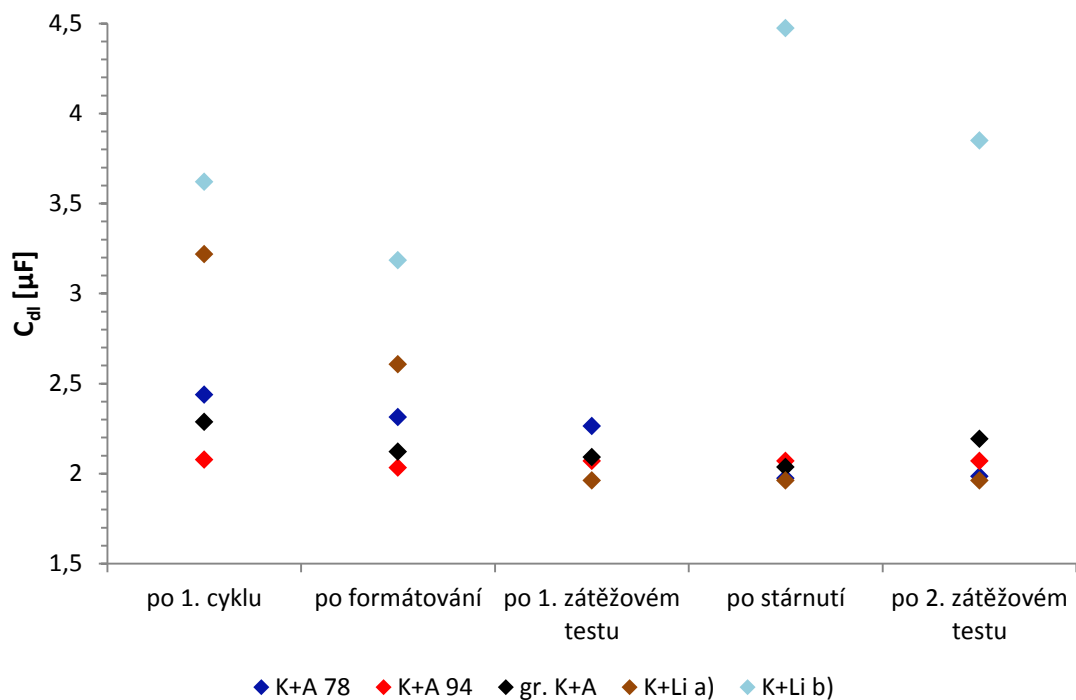
Obr. 7.7: Vývoj vnitřního odporu článků R_{vn} v průběhu měření

Odpor SEI vrstvy je zobrazen na obrázku 7.8. Je patrné, že odpor nejvíce kalandrovaného vzorku K+A 65, který je zvýšen o odpor elektrolytu, je přibližně stejný jako odpor vzorku gr. K+A, jehož kalandrovací poměr je naopak nejmenší. U obou vzorků odpor navíc postupně narůstá. Odpor vzorků K+A 78 a 94 je prakticky stejný a s časem neměnný, pohybuje se okolo hodnoty 10 Ω . U vzorků K+Li je odpor spojen převážně se změnami lithiové elektrody. U vzorku a) byla jeho hodnota po sestavení 2,5 Ω a postupně narůstala až do hodnoty 14 Ω na konci měření. Odpor u vzorku b) byl již po sestavení 7krát větší (15 Ω) a v průběhu měření se zvětšoval až do hodnoty 43 Ω .

S odporem SEI vrstvy je spojena kapacita dvojvrstvy určená podle rovnice 3 z parametrů prvku s konstantní fází, je zobrazena na obrázku 7.9. Kapacita vzorků K+A 78 a 94 a vzorku gr. K+A je stabilní a pohybuje se v rozmezí 2 až 2,5 μF . Hodnota kapacity u vzorku K+Li a) v průběhu formátování a prvního zátěžového testu klesá k stejné hodnotě jako u vzorků K+A. Hodnota kapacity K+Li b) je však značně nestabilní a kolísá v rozmezí 3,2 μF až 4,5 μF .



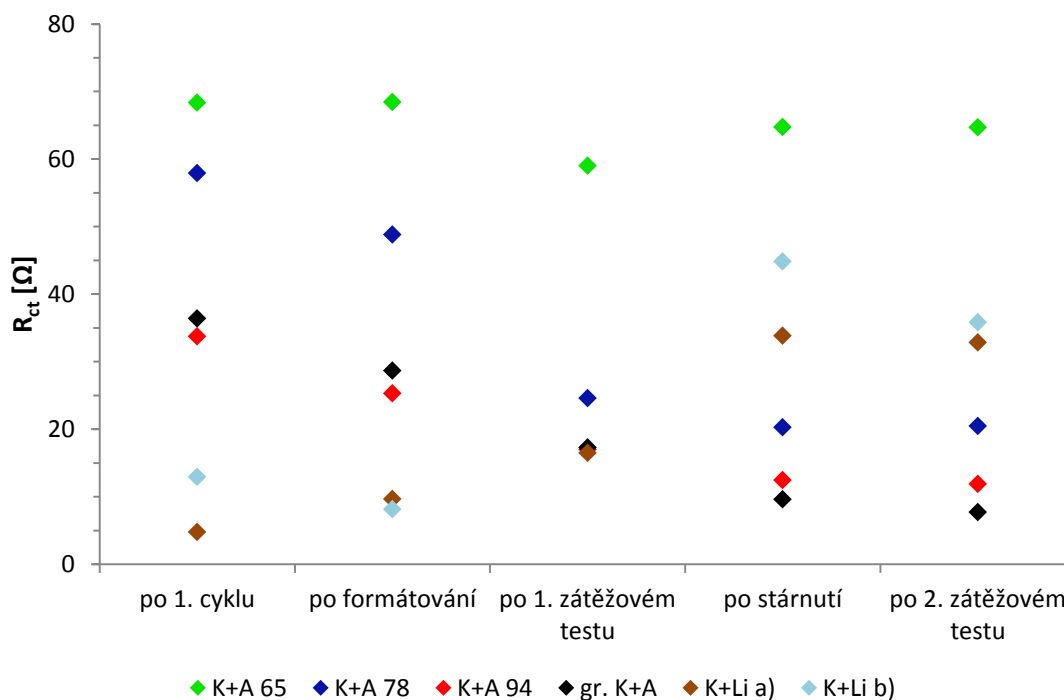
Obr. 7.8: Vývoj odporu SEI vrstvy R_s v průběhu měření



Obr. 7.9: Vývoj kapacity dvojvrstvy C_{dl} v průběhu měření

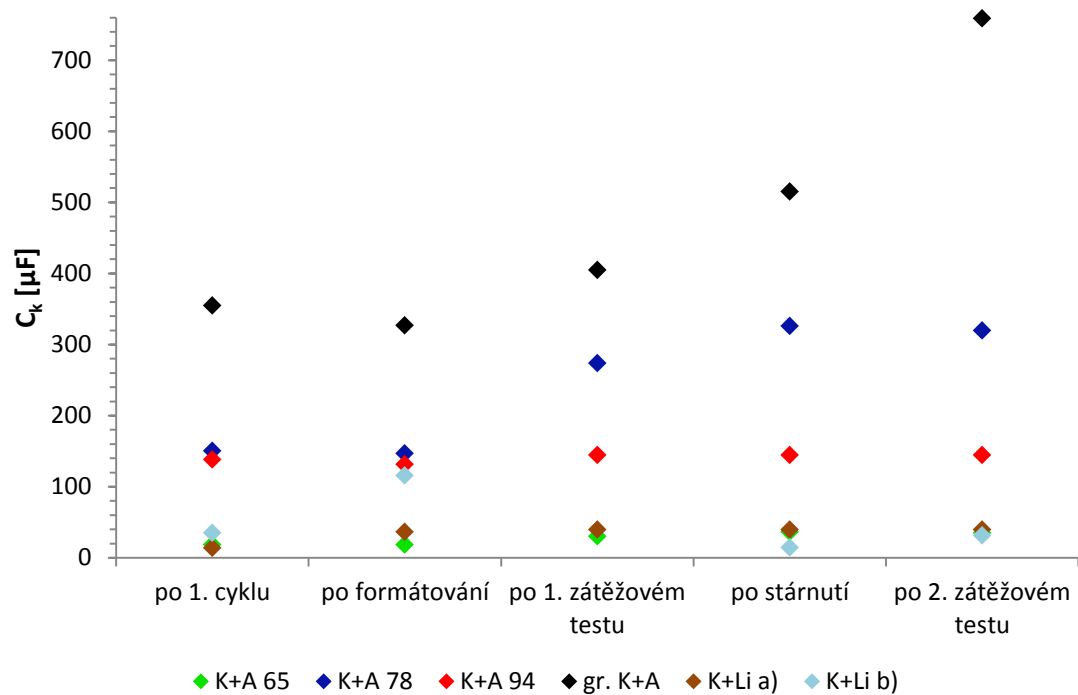
Odpor přenosu náboje je zobrazen na obrázku 7.10. U vzorků K+A a gr. K+A je patrný pokles hodnoty odporu v průběhu formátování a prvního zátěžového testu. Zajímavé je, že vzorek K+A 65, který byl nejvíce kalandrován a tudíž by jeho odpor

přenosu náboje měl být nejmenší, má naopak odpor největší. To značí patrně nějaký další problém, který se v rámci měření tohoto vzorku vyskytnul. Naopak vzorek gr. K+A, který byl kalandrován málo, má malý odpor přenosu náboje srovnatelný s více kalandrovanými vzorky. To znamená, že příměs grafénu má pozitivní vliv na přenos náboje. U vzorků K+Li je patrný nárůst odporu přenosu náboje v průběhu měření.



Obr. 7.10: Vývoj odporu přenosu náboje R_{ct} v průběhu měření

S odporem přenosu náboje je spojená kapacita C_k vyjadřující kapacitu na rozhraní mezi částicemi, byla určena podle rovnice 3 z parametrů prvku s konstantní fází a je zobrazena na obrázku 7.11. Je zde vidět velká stabilita vzorků K+A 94 a 65, hodnota kapacity vzorku K+A 65 je menší, což je v souladu s menší porozitou způsobenou větším kalandrováním. Kapacita vzorku gr. K+A je největší, to odpovídá největší porozitě. Kapacity vzorku K+Li a) jsou stabilní, vzorek b) jim přibližně odpovídá.



Obr. 7.11: Vývoj kapacity mezi částicemi C_k v průběhu měření

8 ZÁVĚR

V rámci této práce byl prostudován princip fungování lithno-iontových akumulátorů. Teoretická část práce byla zaměřena na v současnosti používané materiály a jejich vlastnosti pro výrobu lithno-iontových baterií. Byly prostudovány degradační mechanismy působící na baterii v průběhu stárnutí a jejich vliv na kapacitu a živostnost baterie. Hlavní pozornost byla věnována procesu kalandrování, po důkladném pročtení dostupných článků na toto téma byl navržen experiment pro zjištění nejvhodnější hodnoty kalandrování předložených vzorků dodaných firmou EV Battery.

Provedené experimenty ukazují, že největší kapacity, zatížitelnosti před i po stárnutí a nejmenšího poklesu v rámci stárnutí dosahuje z poskytnutých vzorků ten nejméně kalandrovaný. Na druhé straně je větší hodnota nevratné kapacity nejméně kalandrovaného vzorku. Všechny tyto parametry se s kalandrovacím poměrem výrazně měnily, z toho lze vyvodit, že vliv kalandrování je při výrobě elektrod nezanedbatelný. V průběhu měření byly ale zjištěny i rozdíly v hmotnostech jednotlivých elektrod, které ukazují na nehomogenitu ve výrobním procesu. Pravděpodobně dochází ke špatnému promísení jednotlivých složek elektrodové hmoty nebo k nerovnoměrnému nanesení na kolektorovou fólii. Během měření probíhalo i zkoumání odezvy EIS, její výsledky ukazují na stabilitu SEI vrstvy, která je však menší pokud je kalandrování velmi malé nebo naopak velmi vysoké.

V návaznosti na výsledky dodaných elektrod byla připravena elektroda s příměsí grafénu zvyšující elektronovou vodivost. Tento pozitivní vliv grafénu na přenos náboje byl potvrzen EIS, kdy vzorek měl odpor přenosu náboje srovnatelný s více kalandrovanými vzorky, navzdory tomu, že sám byl kalandrován méně. Vzorek měl dále dobrou zatížitelnost, která by se dala dále zvýšit větším kaladrovacím poměrem. V průběhu stárnutí byl navíc pokles kapacity mnohem pozvolnější než u ostatních vzorků. S ohledem na dosažené výsledky by v dalším výzkumu bylo vhodné prozkoumat vliv příměsí grafénu v elektrodách s větším kalandrovacím poměrem.

Vedlejším cílem práce bylo porovnání výsledků dosahovaných při měření celých článků vůči výsledkům poločlánků, kdy byla kladná elektroda měřena proti lithiu. Vzhledem k velkým nánosům elektrodové hmoty na elektrodách působí při měření v člancích větší proudy proti elektrodám se slabší vrstvou při zachování hodnoty C. Z naměřených výsledků je patrné, že při těchto proudech není vhodné provádět měření proti lithiové elektrodě, protože dochází ke změnám vlastností lithné elektrody, zejména ke změně povrchu a morfologie, což vede k celkovému zhoršení přenosu náboje.

LITERATURA

- [1] MEGAHED, S. a W. EBNER. Lithium-ion battery for electronic applications. *Journal of Power Sources* [online]. 1995, **54**(1), 155-162 [cit. 2016-12-04]. DOI: 10.1016/0378-7753(94)02059-C. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/037877539402059C>
- [2] FISHER, Thomas. What Goes Into A Tesla Model S Battery--And What It May Cost. In: *Green Car Reports* [online]. Palo Alto: Internet Brands Automotive Group, 2013 [cit. 2016-12-04]. Dostupné z: http://www.greencarreports.com/news/1084682_what-goes-into-a-tesla-model-s-battery--and-what-it-may-cost
- [3] Tesla Gigafactory. *Tesla* [online]. Palo Alto: Tesla Motors, c2016 [cit. 2016-12-04]. Dostupné z: https://www.tesla.com/en_EU/gigafactory
- [4] Model S. *Tesla* [online]. Palo Alto: Tesla Motors, c2016 [cit. 2016-12-04]. Dostupné z: https://www.tesla.com/en_EU/models/design
- [5] Model X. *Tesla* [online]. Palo Alto: Tesla Motors, c2016 [cit. 2016-12-05]. Dostupné z: https://www.tesla.com/en_EU/modelx/design
- [6] Powerwall. *Tesla* [online]. Palo Alto: Tesla Motors, c2016 [cit. 2016-12-05]. Dostupné z: https://www.tesla.com/en_EU/powerwall
- [7] RUOFF, Christian. Tesla tweaks its battery chemistry: a closer look at silicon anode development. In: *Charged Electric Vehicles magazine* [online]. Saint Petersburg: Isentropic Media, 2015 [cit. 2016-12-05]. Dostupné z: <https://chargedevs.com/features/tesla-tweaks-its-battery-chemistry-a-closer-look-at-silicon-anode-development/>
- [8] FEHRENBACHER, Katie. Why Tesla's grid batteries will use two different chemistries. In: *Fortune* [online]. Tampa: Time, 2015 [cit. 2016-12-05]. Dostupné z: <http://fortune.com/2015/05/18/tesla-grid-batteries-chemistry/>
- [9] OSWAL, Mehul, Jason PAUL a Runhua ZHAO. A comparative study of Lithium-Ion Batteries. In: *University of Southern California* [online]. Los Angeles: University of Southern California, 2010, s. 1-31 [cit. 2016-12-04]. Dostupné z: http://www-scf.usc.edu/~rzhao/LFP_study.pdf
- [10] VANĚK, Martin. *Příprava a charakterizace keramických aktivních materiálů pro sodno-iontové akumulátory*. Brno, 2016, 98 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce Ing. Ondřej Čech, Ph.D.
- [11] SECONDARY BATTERIES – LITHIUM RECHARGEABLE SYSTEMS – LITHIUM-ION | Negative Electrodes: Graphite. GARCHE, Jürgen. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* [online]. London: Elsevier, 2009, 198 - 208 [cit. 2016-12-04]. DOI: 10.1016/B978-044452745-5.00189-1. ISBN 978-0-444-52745-5. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444527455001891>
- [12] TOPRAKCI, Ozan, Hatice A.K. TOPRAKCI, Liwen JI a Xiangwu ZHANG. Fabrication

- and Electrochemical Characteristics of LiFePO₄ Powders for Lithium-Ion Batteries. *KONA Powder and Particle Journal* [online]. 2010, **28**, 50-73 [cit. 2016-12-10]. DOI: 10.14356/kona.2010008. ISSN 02884534. Dostupné z: <http://jlc.jst.go.jp/DN/JST.JSTAGE/kona/2010008?lang=en&from=CrossRef&type=abstract>
- [13] JULIEN, Christian, Alain MAUGER, Karim ZAGHIB a Henri GROULT. Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *Inorganics* [online]. 2014, **2**(1), 132-154 [cit. 2016-12-10]. DOI: 10.3390/inorganics2010132. ISSN 2304-6740. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/2304-6740/2/1/132/>
- [14] ČECH, Ondřej. *Elektrodové materiály pro lithno-iontové akumulátory*. Brno, 2015, 119 s. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [15] AGUBRA, Victor a Jeffrey FERGUS. Lithium Ion Battery Anode Aging Mechanisms. *Materials* [online]. 2013, **6**(4), 1310-1325 [cit. 2016-12-04]. DOI: 10.3390/ma6041310. ISSN 1996-1944. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1996-1944/6/4/1310/>
- [16] PELED, E. The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 1979, **126**(12), 2047- [cit. 2016-12-09]. DOI: 10.1149/1.2128859. ISSN 00134651. Dostupné z: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.2128859>
- [17] BUQA, H., A. WÜRSIG, J. VETTER, M.E. SPAHR, F. KRUMEICH a P. NOVÁK. SEI film formation on highly crystalline graphitic materials in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 2006, **153**(2), 385-390 [cit. 2016-12-09]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.05.036. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775305007317>
- [18] BALBUENA, Perla B. a Yixuan WANG (eds.). *Lithium-ion batteries: solid-electrolyte interphase*. Repr. London: Imperial College Press, 2004. ISBN 9781860943621.
- [19] ZHANG, D, B.S HARAN, A DURAIRAJAN, R.E WHITE, Y PODRAZHANSKY a B.N POPOV. Studies on capacity fade of lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 2000, **91**(2), 122-129 [cit. 2016-12-09]. DOI: 10.1016/S0378-7753(00)00469-9. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775300004699>
- [20] UTSUNOMIYA, Takashi, Osamu HATOZAKI, Nobuko YOSHIMOTO, Minato EGASHIRA a Masayuki MORITA. Influence of particle size on the self-discharge behavior of graphite electrodes in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 2011, **196**(20), 8675-8682 [cit. 2016-12-09]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.06.070. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775311013073>
- [21] WANG, Chunsheng, A. John APPLEBY a Frank E. LITTLE. Low-Temperature Characterization of Lithium-Ion Carbon Anodes via Microperturbation Measurement. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2002, **149**(6), A754- [cit. 2016-12-09].

- DOI: 10.1149/1.1474427. ISSN 00134651. Dostupné z: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1474427>
- [22] BROWN, Shelley, Keita OGAWA, Youichi KUMEUCHI, et al. Cycle life evaluation of 3Ah LixMn2O4-based lithium-ion secondary cells for low-earth-orbit satellites. *Journal of Power Sources* [online]. 2008, **185**(2), 1444-1453 [cit. 2016-12-09]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.07.070. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775308014596>
- [23] SAFARI, M. a C. DELACOURT. Aging of a Commercial Graphite/LiFePO4 Cell. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2011, **158**(10), A1123- [cit. 2016-12-10]. DOI: 10.1149/1.3614529. ISSN 00134651. Dostupné z: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.3614529>
- [24] MARKERVICH, E., G. SALITRA, M.D. LEVI a D. AURBACH. Capacity fading of lithiated graphite electrodes studied by a combination of electroanalytical methods, Raman spectroscopy and SEM. *Journal of Power Sources* [online]. 2005, **146**(1-2), 146-150 [cit. 2016-12-10]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.03.107. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775305005197>
- [25] MALEKI, Hossein. Thermal Stability Studies of Li-Ion Cells and Components. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 1999, **146**(9), 3224- [cit. 2016-12-10]. DOI: 10.1149/1.1392458. ISSN 00134651. Dostupné z: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1392458>
- [26] YUQIN, Chang, Li HONG, Wu LIE a Lu TIANHONG. Irreversible capacity loss of graphite electrode in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 1997, **68**(2), 187-190 [cit. 2016-12-10]. DOI: 10.1016/S0378-7753(96)02549-9. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775396025499>
- [27] JEONG, Soon-Ki, Minoru INABA, Takeshi ABE a Zempachi OGUMI. Surface Film Formation on Graphite Negative Electrode in Lithium-Ion Batteries: AFM Study in an Ethylene Carbonate-Based Solution. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2001, **148**(9), A989- [cit. 2016-12-10]. DOI: 10.1149/1.1387981. ISSN 00134651. Dostupné z: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1387981>
- [28] TRAN, T.D., J.H. FEIKERT, R.W. PEKALA a K. KINOSHITA. Rate effect on lithium-ion graphite electrode performance. *Journal of Applied Electrochemistry* [online]. 1996, **26**(11), - [cit. 2016-12-10]. DOI: 10.1007/BF00243741. ISSN 0021891x. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF00243741>
- [29] PARK, Yoon-Soo a Sung-Man LEE. Effects of particle size on the thermal stability of lithiated graphite anode. *Electrochimica Acta* [online]. 2009, **54**(12), 3339-3343 [cit. 2016-12-10]. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.12.030. ISSN 00134686. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468608014308>
- [30] WU, Qunwei, Wenquan LU a Jai PRAKASH. Characterization of a commercial size cylindrical Li-ion cell with a reference electrode. *Journal of Power Sources* [online]. 2000, **88**(2), 237-242 [cit. 2016-12-10]. DOI: 10.1016/S0378-7753(00)00372-4. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775300003724>
- [31] SHIM, Joongpyo a Kathryn A STRIEBEL. Effect of electrode density on cycle

- performance and irreversible capacity loss for natural graphite anode in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 2003, **119-121**, 934-937 [cit. 2016-12-10]. DOI: 10.1016/S0378-7753(03)00235-0. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775303002350>
- [32] LEISING, Randolph A., Marcus J. PALAZZO, Esther Sans TAKEUCHI a Kenneth J. TAKEUCHI. Abuse Testing of Lithium-Ion Batteries: Characterization of the Overcharge Reaction of LiCoO_2 /Graphite Cells. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2001, **148**(8), A838- [cit. 2016-12-10]. DOI: 10.1149/1.1379740. ISSN 00134651. Dostupné z: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1379740>
- [33] SMART, M. C. a B. V. RATNAKUMAR. Effects of Electrolyte Composition on Lithium Plating in Lithium-Ion Cells. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2011, **158**(4), A379- [cit. 2016-12-10]. DOI: 10.1149/1.3544439. ISSN 00134651. Dostupné z: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.3544439>
- [34] HONBO, H., K. TAKEI, Y. ISHII a T. NISHIDA. Electrochemical properties and Li deposition morphologies of surface modified graphite after grinding. *Journal of Power Sources* [online]. 2009, **189**(1), 337-343 [cit. 2016-12-10]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.08.048. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775308016856>
- [35] KIM, Woo-Sung a Woo-Young YOON. Observation of dendritic growth on Li powder anode using optical cell. *Electrochimica Acta* [online]. 2004, **50**(2-3), 541-545 [cit. 2016-12-10]. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.03.066. ISSN 00134686. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468604007005>
- [36] ZHENG, Honghe, Gao LIU, Xiangyun SONG, Paul RIDGWAY, Shidi XUN a Vincent S. BATTAGLIA. Cathode Performance as a Function of Inactive Material and Void Fractions. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2010, **157**(10), A1060- [cit. 2016-12-10]. DOI: 10.1149/1.3459878. ISSN 00134651. Dostupné z: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.3459878>
- [37] ZHENG, Honghe, Li TAN, Gao LIU, Xiangyun SONG a Vincent S. BATTAGLIA. Calendering effects on the physical and electrochemical properties of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode. *Journal of Power Sources* [online]. 2012, **208**, 52-57 [cit. 2016-12-04]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.02.001. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775312003023>
- [38] YANG, Gui-Fu a Seung-Ki JOO. Calendering effect on the electrochemical performances of the thick Li-ion battery electrodes using a three dimensional Ni alloy foam current collector. *Electrochimica Acta* [online]. 2015, **170**, 263-268 [cit. 2016-12-04]. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.04.119. ISSN 00134686. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468615010129>
- [39] LIM, Cheolwoong, Bo YAN, Huixiao KANG, et al. Analysis of geometric and electrochemical characteristics of lithium cobalt oxide electrode with different packing densities. *Journal of Power Sources* [online]. 2016, **328**, 46-55 [cit. 2016-12-04]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.07.119. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775316309971>

- [40] SINGH, Madhav, Jörg KAISER a Horst HAHN. A systematic study of thick electrodes for high energy lithium ion batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry* [online]. 2016, **782**, 245-249 [cit. 2016-12-04]. DOI: 10.1016/j.jelechem.2016.10.040. ISSN 15726657. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1572665716305781>
- [41] DVOŘÁK, Petr. *Materiály pro superkondenzátory*. Brno, 2014, 85 s. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce Doc. Ing. Marie Sedlářiková, CSc.
- [42] Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Gamry Instrument* [online]. Warminster: Gamry Instruments, c2016 [cit. 2016-12-05]. Dostupné z: <http://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>
- [43] CHLADIL, Ladislav, ed. *Lithium Batteries Summer School: book of manuals for laboratory experiments*. Edition: first. Brno: University of Technology, 2016, 51 s. ISBN 9788021453944.
- [44] Calculator for Capacitance from CPE parameters. *An Electrochemistry Resource for Reference Electrodes, Electrochemical Impedance, Instrumentation* [online]. Fernandina Beach: Peterson, 2014 [cit. 2017-05-21]. Dostupné z: <http://www.consultrsr.net/resources/eis/cpecalc.htm>
- [45] LEI, Chunhong, Foivos MARKOULIDIS, Zenya ASHITAKA a Constantina LEKAKOU. Reduction of porous carbon/Al contact resistance for an electric double-layer capacitor (EDLC). *Electrochimica Acta* [online]. 2013, **92**, 183-187 [cit. 2016-12-10]. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.12.092. ISSN 00134686. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001346861202066X>
- [46] EL-CELL. *User Manual: ECC - Ref, Electrochemical test cell with reference electrode*. Hamburg, c2016, 18 s. Dostupné také z: https://el-cell.com/wp-content/uploads/downloads/manuals/Manual_ECC-Ref_Release_2.43.pdf
- [47] LEWERENZ, Meinert, Jens MÜNNIX, Johannes SCHMALSTIEG, Stefan KÄBITZ, Marcus KNIPS a Dirk Uwe SAUER. Systematic aging of commercial LiFePO₄/Graphite cylindrical cells including a theory explaining rise of capacity during aging. *Journal of Power Sources* [online]. 2017, **345**, 254-263 [cit. 2017-05-21]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.01.133. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037877531730143X>

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1.1: Princip nabíjení lithno-iontové baterie [12]	10
Obr. 2.1: Krystalická struktura vrstevnatého, spinelového a olivínového materiálu [13]	11
Obr. 2.2: Struktura uspořádání měkkého (a) a tvrdého (b) uhlíku [11]	14
Obr. 2.3: Závislost měrné kapacity uhlíkového materiálu na teplotě zpracování [11] ...	15
Obr. 5.1: Typické impedanční spektrum elektrody [43]	23
Obr. 5.2: Zjednodušený průběh odezvy EIS s ekvivalentním obvodem [45]	24
Obr. 6.1: Přípravek pro testování elektrochemického článku EL-CELL ECC-Ref [46]	26
Obr. 6.2: Části pouzdra knoflíkové baterie, zleva: dno, podložka, pružina, víčko s těsněním	26
Obr. 7.1: Vývoj kapacit celých článků po jednotlivých etapách měření, provedeno proudy 0,1 C	29
Obr. 7.2: Vývoj kapacit poločlánků po jednotlivých etapách měření, provedeno proudy 0,1 C	30
Obr. 7.3: Stárnutí vzorků	31
Obr. 7.4: Výsledky zátěžového testu celých článků před a po stárnutí	32
Obr. 7.5: Výsledky zátěžového testu poločlánků před a po stárnutí	32
Obr. 7.6: Vývoj odporu elektrolytu R_e v průběhu měření	33
Obr. 7.7: Vývoj vnitřního odporu článků R_{vn} v průběhu měření	34
Obr. 7.8: Vývoj odporu SEI vrstvy R_s v průběhu měření	35
Obr. 7.9: Vývoj kapacity dvojvrstvy C_{dl} v průběhu měření	35
Obr. 7.10: Vývoj odporu přenosu náboje R_{ct} v průběhu měření	36
Obr. 7.11: Vývoj kapacity mezi částicemi C_k v průběhu měření	37

SEZNAM TABULEK

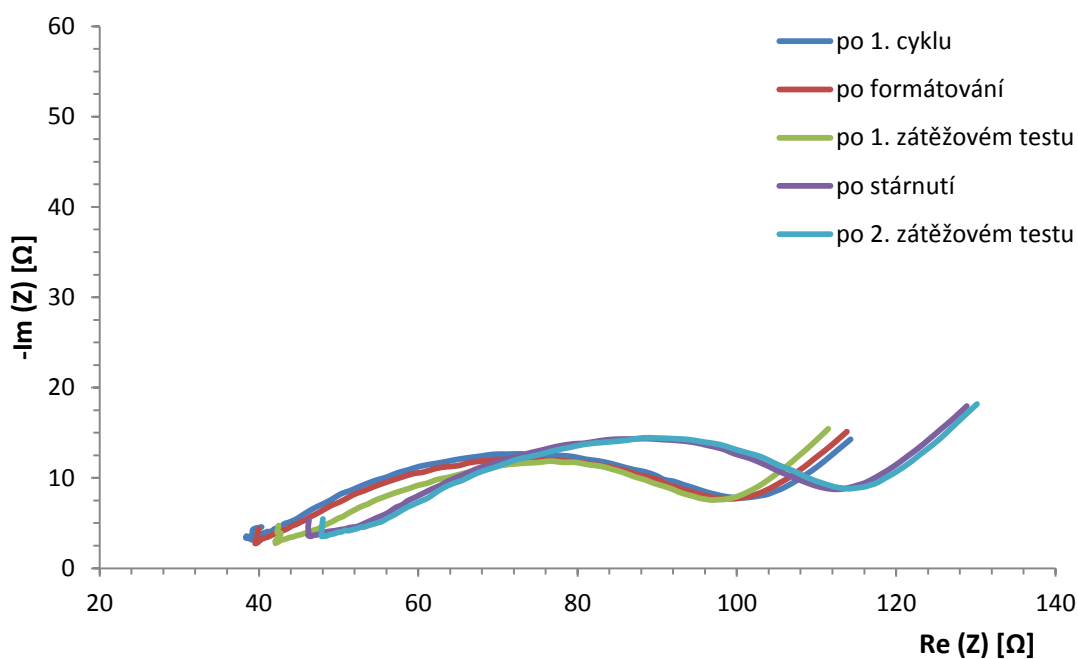
Tab. 2.1: Vlastnosti tří skupin zmíněných materiálů [13]	12
Tab. 4.1: Skutečná tloušťka elektrod s různou porozitou. [37]	18
Tab. 4.2: Souhrn parametrů elektrod a testování článků [40].....	20
Tab. 7.1: Základní parametry měřených vzorků.....	28

SEZNAM ZKRATEK

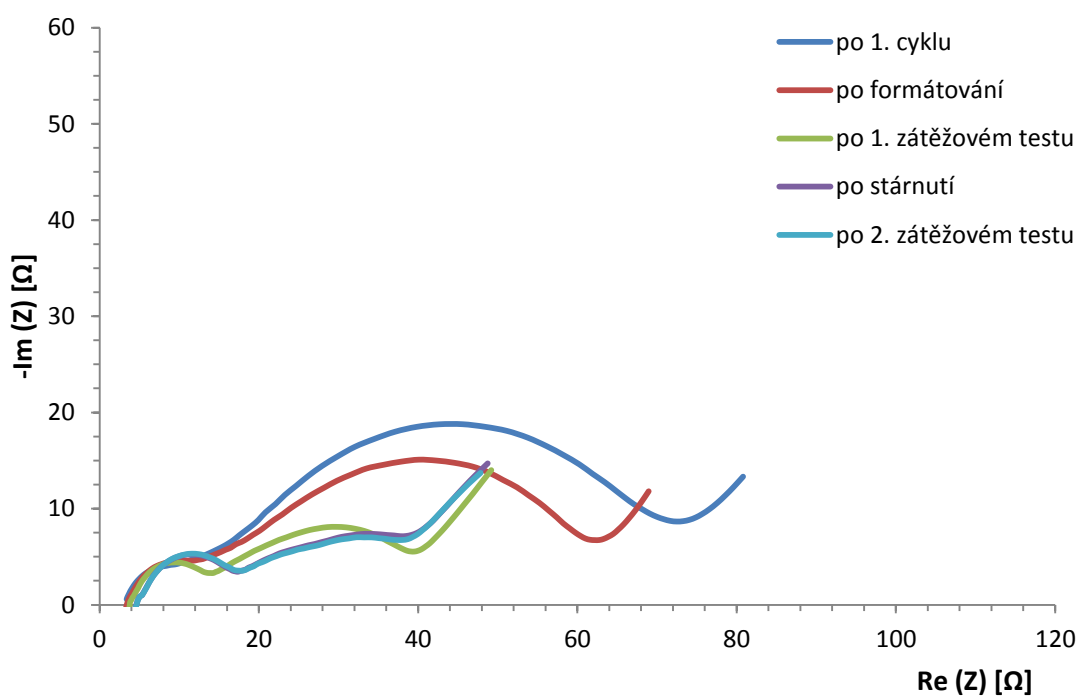
DMC	Dimethyl karbonát
EC	Etylen karbonát
EIS	Elektrochemická impedanční spektroskopie
GCPL	Galvanostatické cyklování s potenciálovým omezením
LFP	LiFePO ₄
Li-Ion	Lithno-iontová baterie
PVDF	Polyvinylidenfluorid
SEI	Pasivační vrstva

A PRŮBĚHY EIS

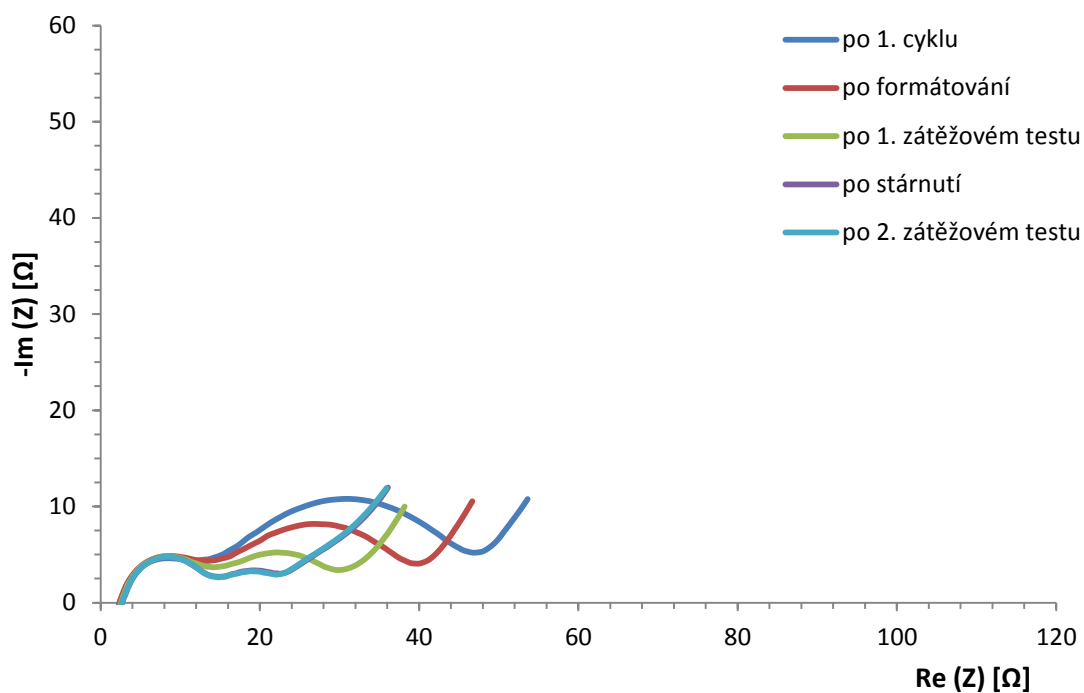
A.1 Odezvy vzorku K+A 65



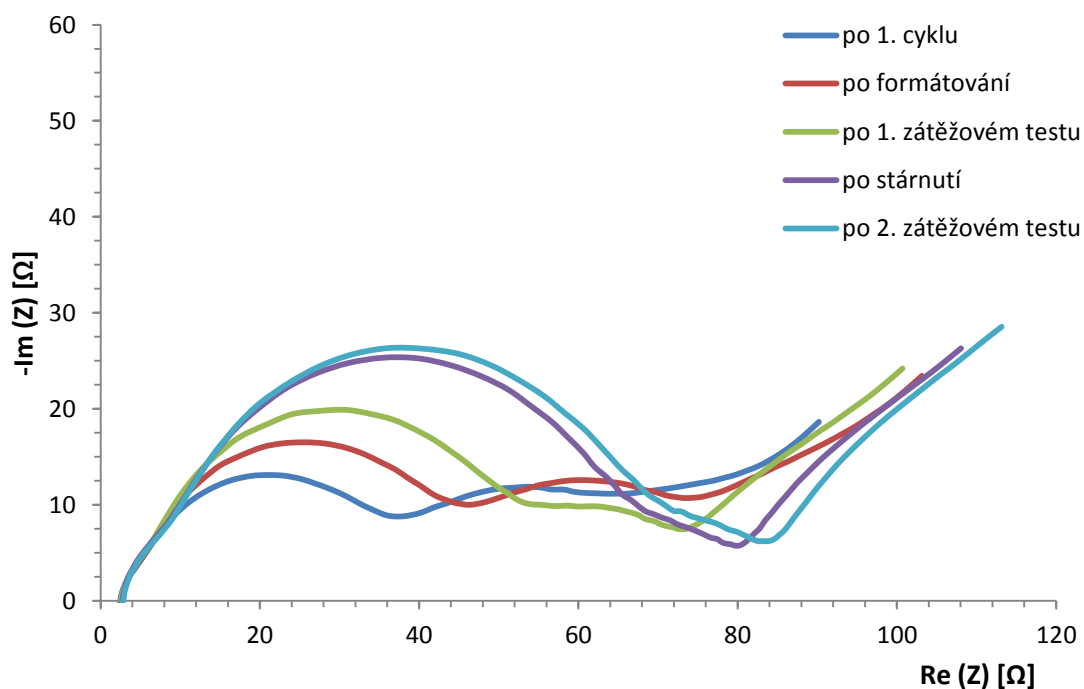
A.2 Odezvy vzorku K+A 78



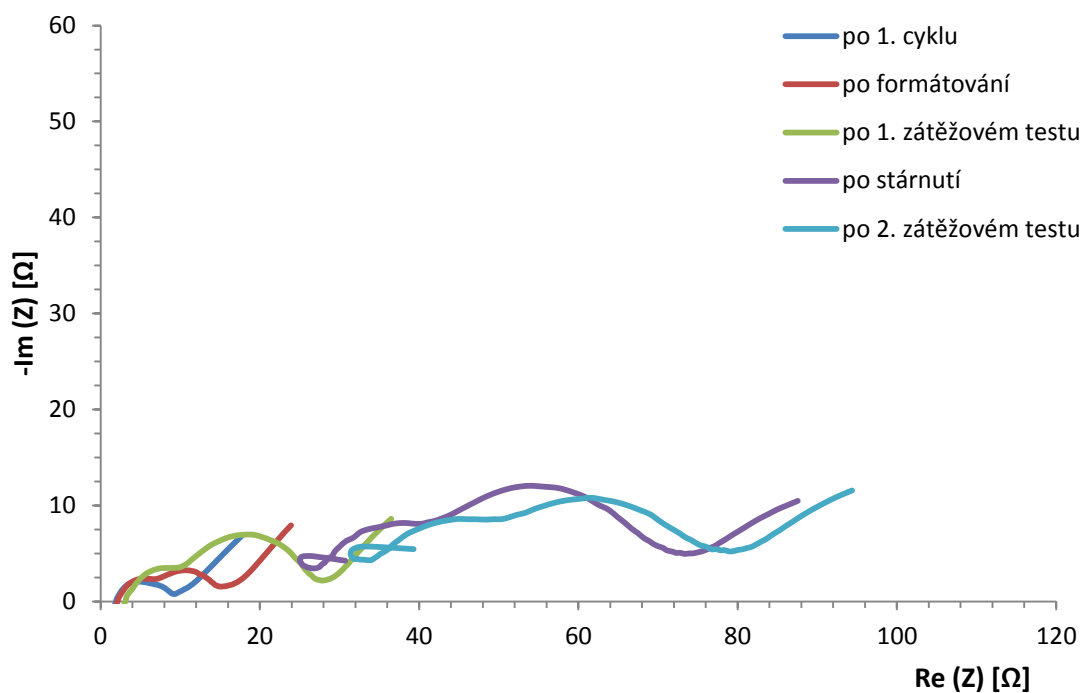
A.3 Odezvy vzorku K+A 94



A.4 Odezvy vzorku gr. K+A



A.5 Odezvy vzorku K+Li a)



A.6 Odezvy vzorku K+Li b)

